Stiinta Materialelor si Ingineria Materialelor

N. POPESCU

M. COJOCARU

Cementarea oțelurilor prin instilarea lichidelor organice

Editura Fair Partners

prof. dr. ing. N. Popescu prof. dr. ing. M. Cojocaru

Cementarea oţelurilor prin instilarea lichidelor organice

Editura Fair Partners
Bucureşti

PREFAŢĂ

Cementarea oţelurilor prin instilarea şi pirogenarea de hidrocarburi lichide în spaţiul de lucru al cuptorului este considerată actualmente ca una dintre variantele cementării cu carburare "in situ", care poate înlocui -cu avantajele tehnice şi economice specifice- cementarea cu carburare cu gaz de generator separat.

Ideea studierii acestui procedeu, adoptat sau cu intenţii de adoptare în unele unităţi industriale din ţară, aparţine regretatului profesor Emil Florian, la al cărui imbold s-au demarat primele cercetări în acest domeniu, la catedra de Ştiinţa materialelor, metalurgie fizică şi tratamente termice din cadrul facultăţii de Ştiinţa şi ingineria materialelor a Universităţii "Politehnica" din Bucureşti. De aceea, prezenta lucrare se constituie într-un omagiu adus memoriei profesorului Emil Florian, minte strălucită şi scormonitoare, al cărui traseu pe firmamentul cercetării metalurgice româneşti a fost brutal scurtat de o boală neîndurătoare.

Pe de altă parte, prezenta lucrare s-a putut constitui într-un tot unitar teoretic şi practic şi prin contribuţia d-lui inginer Mircea Marinescu, fost silitor student al nostru şi, actualmente, competent şi experimentat absolvent al şcolii de tratamente termice şi termochimice din Universitatea "Politehnica" din Bucureşti, sub a cărui conducere s-au efectuat cu acurateţe şi responsabilitate şarjele experimentale prezentate şi analizate detaliat în partea a doua a lucrării.

În încheierea acestei necesare şi lămuritoare prefeţe, autorii aduc mulţumirile lor celor patru sponsori ai lucrării, respectiv S.C. RECETA TRADING SRL, S.C. DUROTERM SRL, S.C. NUCLEAR NDT RESEARCH & SERVICE SRL şi S.C. APEMIN ZIZIN SA, prin al căror sprijin a devenit posibilă aducerea la cunoştinţa celor interesaţi -studenţi, ingineri şi cercetători- aspectele teoretice şi practice precum şi performanţele acestui procedeu modern de cementare a oţelurilor.

Cuprins

1 Particularităţile termodinamice şi cinetice ale cementării prin instilare de lichide organice 1

1 Introducere şi scurt istoric 1

2 Reacţii specifice şi caracteristicile atmosferelor obţinute prin instilarea de lichide oxigenate singulare 4

3 Carburarea cu două lichide oxigenate, cu controlul automat al atmosferei 11

4 Aspecte termodinamice ale cementării cu două lichide oxigenate 14

5 Particularităţi ale cineticii carburării cu instilarea a două lichide organice oxigenate 23

6 Carburarea prin instilarea de metanol şi lichid donator de carbon (cement) 49

7 Regimuri tehnologice la cementarea oţelurilor cu instilare de metanol şi adaos de cement lichid 79

8 Oxidarea internă la carburarea cu instilare de metanol şi lichid oxigenat donator de carbon (cement) 94

9 Consideraţii privind subprocesul de călire la cementarea oţelurilor cu instilare de metanol şi adaos de cement lichid 100

2 Cercetări experimentale privind influenţa parametrilor termici, temporali şi chimici asupra structurii şi proprietăţilor pieselor subţiri din oţelurile OLC10, 18MnCr10 şi 20TiMnCr12 cementate prin instilare de metanol şi acetonă 142

1 Instalaţia de cementare 142

2 Materiale şi probe cementate 144

3	Caracteristicile termo-chimice şi cinetice ale şarjelor experimentale	.....	145
4	Stabilirea programului de cercetare prin experiment factorial activ	.....	148
5	Desfăşurarea efectivă a şarjelor experimentale	.....	154
6	Modalităţi de determinare şi evaluare a rezultatelor cercetării experimentale	.....	155
7	Rezultatele cercetării experimentale. Analiză, interpretări şi discuţii	.....	156
A1	**Ciclurile termice şi chimice efective ale şarjelor experimentale**	.....	**191**
A2	**Curbele de profil de duritate ale probelor experimentale**	.....	**198**
A3	**Prelucrarea statistică a datelor experimentale**	.....	**206**
A4	**Microstructuri tipice ale zonei de oxidare internă superficială, ale stratului cementat subfacial şi ale miezului probelor experimentale**	.....	**226**
A5	**Algoritm pentru realizarea unui software destinat estimării efectelor cementării**	.....	**228**
	Bibliografie	.....	**232**

Capitolul 1

Particularităţile termodinamice şi cinetice ale cementării prin instilare de lichide organice

1 Introducere şi scurt istoric

Carburarea prin instilare (picurare, injectare) de lichide organice se bazează pe generarea atmosferei de carburare gazoasă într-o incintă caldă şi relativ etanşă în care lichidul instilat suferă procesele consecutive de vaporizare şi ulterioară cracare (piroliză) a vaporilor, cu formarea de amestec gazos carburant.

Primele încercări de aplicare a procedeului s-au efectuat începând cu anii '50 ai secolului trecut, folosindu-se hidrocarburi pure (terpene, dipenten, benzen) sau lichide hidrocarbonate industriale cu compoziţie complexă, precum petrolul lampant (amestec de hidrocarburi parafinice, naftenice şi aromatice) sau sintinul (cu peste 90% hidrocarburi parafinice). Asemenea lichide erau instilate prin picurare, procedeul fiind controlat prin debitul de hidrocarbură, măsurat -iniţial- prin numărul de picături/minut (la instalaţii cu cădere gravitaţională) sau -mai târziu- prin intermediul unui carburator [1].

După vaporizare şi cracare, lichidele respective produc o cantitate relativ mică de gaze (0,7-0,8 l gaz/cm^3 lichid), motiv pentru care procedeul s-a aplicat numai în cuptoare discontinui verticale mici, cu retortă metalică, respectiv fără zidărie refractară, care ar avea nevoie de durate lungi şi debite mari de gaz pentru saturarea cu gaz [2].

Cu acest procedeu s-au obţinut rezultate satisfăcătoare, în special în ceea ce priveşte productivitatea, dar cu o serie de neajunsuri precum: cantitatea de gaze redusă, depunere de funingine şi influenţa negativă a conţinutului relativ ridicat de sulf din lichidele industriale (încetineşte procesul de carburare şi măreşte depunerile de funingine şi chiar de smoală şi distruge armăturile metalice din

cuptor). Un neajuns principal l-a constituit şi absenţa -în perioada menţionată- a mijloacelor de măsurare, control şi reglare a compoziţiei atmosferei, a cărei evoluţie depindea de debitul de lichid (tabelul 1).

Tabelul 1

Compoziţii ale atmosferei din cuptoarele de cementare cu petrol lampant

Tip cuptor	$V_{retorta}$ [m^3]	$T_{carb.}$ [°C]	Debit [cm^3/min.]	Compoziţie atmosferă [%]					
				H_2	CO	CH_4	CO_2	O_2	N_2
Vertical	0,34	930	4,5	50-80	10-30	2,5-5	1,8	20,8	–
Vertical	0,15	930	5,0	70-80	10-15	6-8	0,3	$< 1,5$	7-8
Vertical	–	–	14,0	50-70	20-25	1-6	0,1-1	$< 0,8$	8-10
Continuu	–	–	25-30	36,8	13,4	6,2	1,2	0,2	42,2

Se remarcă prezenţa metanului şi variaţiile mari ale conţinuturilor de H_2 şi CO. În plus, compoziţia atmosferei depinde şi de gradul de încărcare al volumului cuptorului cu piese (tabelul 2).

Tabelul 2

Influenţa încărcăturii cuptorului asupra compoziţiei atmosferei din petrol lampant

Starea cuptorului	Compoziţie atmosferă [%]						
	CO	H_2	CH_4	C_nH_{2n}	N_2	CO_2	O_2
Încărcat cu piese	20,6	72,9	2,5	$\sim 0,10$	2,9	0,2	0,8
Gol (numai probe)	7,9	69,6	19,1	$\sim 0,10$	2,7	–	0,6

Din tabelul 2 se constată că subîncărcarea cuptorului a condus la scăderea de circa 2,5 ori a conţinutului de CO, simultan cu creşterea şi mai spectaculoasă (de circa 8 ori) a celui de CH_4, cu două consecinţe negative asupra rezultatului carburării: scăderea capacităţii de transfer de carbon de la atmosferă la suprafaţa pieselor (ca urmare a scăderii produsului $CO \times H_2$) şi apariţia pericolului de depunere de funingine (ca urmare a creşterii conţinutului de CH_4). Altfel spus, subîncărcătura cuptorului conduce la scăderea efectului catalitic al suprafeţei pieselor şi -implicit- la scăderea potenţialului de carbon al atmosferei şi a vitezei de carburare. La o concluzie similară s-a ajuns şi în lucrarea [3], în care se menţionează că un gaz insuficient catalizat are un $C_{pot.}$ cu circa 0,3% mai mic decât unul bine catalizat şi conduce la o viteză de carburare de circa 3 ori mai mică. Chiar dacă este prezentă o concentraţie relativ mare de metan în cuptor, acesta nu poate consuma bioxidul de carbon şi vaporii de apă din cuptor, deoarece reacţiile sale cu aceste componente sunt puternic endoterme şi se desfăşoară foarte lent, mai repede decurgând reacţia de descompunere a metanului, cu formare de funingine.

Pentru a se reduce tendinţa de depunere de funingine, s-au făcut unele încercări de monitorizare a potenţialului de carbon cu ajutorul unui dispozitiv

de control şi reglare cu o punte electronică de măsurare a rezistenţei electrice a unei sârme de fier tehnic, cu dimensiunile $\phi\, 0,1 \times 355$ mm, amplasată într-un cuptor vertical de carburare prin picurare de sintin [4]. În momentul în care $C_{pot.}$ depăşea limita de funingine, dispozitivul comanda un robinet de introducere de aer atmosferic, care ardea funinginea la amestec $CO + CO_2$, în rapoarte dependente de adaosul de aer. Mšurarea indirectă a potenţialului de carbon, prin determinarea conţinutului de carbon din stratul superficial (şpan de 0,1 mm) a unei probe din oţel cu 0,2% C, cu dimensiunile $\phi\, 25 \times 100$ mm (prelevată din cuptor, la durate de timp crescătoare), a permis autorilor să demonstreze eficienţa unui asemenea dispozitiv, probată de datele din figura 1.

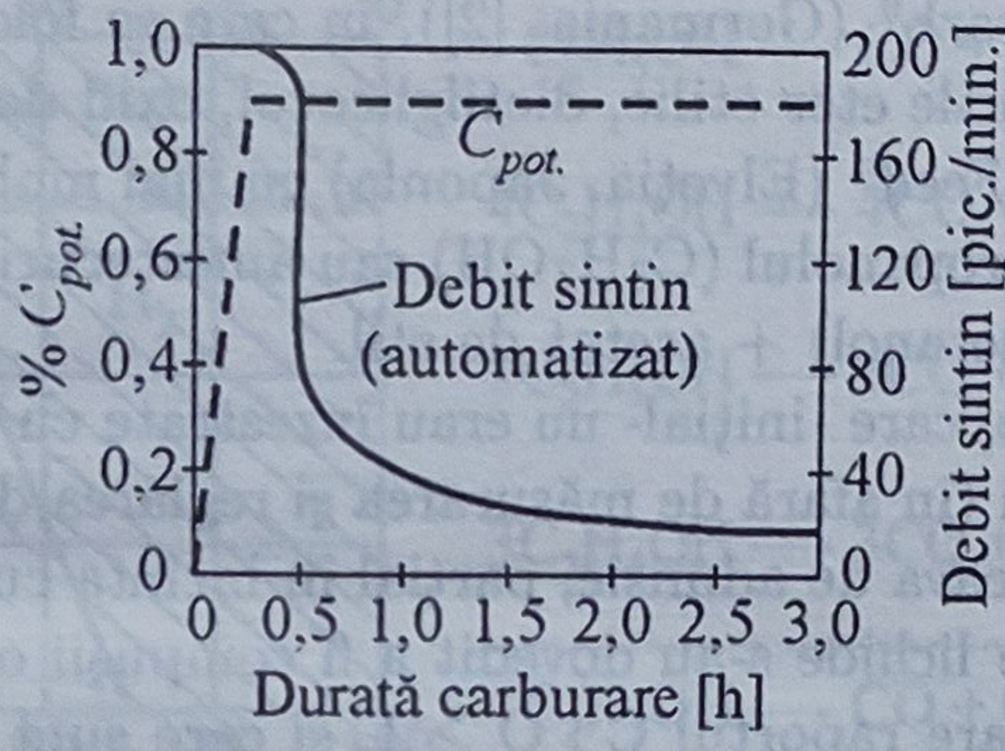


Figura 1. Automatizarea reglării $C_{pot.}$ cu fir rezistiv la carburarea cu picurare de sintin [4]

Trebuie arătat, însă, că metoda de reglare prezentată este dificil de aplicat în practică, din cauza fragilităţii mecanice a dispozitivului, sensibil la vibraţii şi manevrări.

De altfel, problema depunerii de funingine apare frecvent la cuptoarele de carburare cu gaz natural brut, la care atmosfera gazoasă este formată, de fapt, din puţin metan, asociat cu conţinuturi ridicate de hidrogen (rezultat din disocierea rapidă a metanului) şi oxid de carbon şi conţinuturi mai scăzute de azot, bioxid de carbon şi vapori de apă, toate dependente de temperatura de carburare şi de gradul de etanşare a cuptorului.

De exemplu, la $T = 930°C$, atmosfera are $2,9\%CH_4 + 45\%H_2 + 34\%CO$, creşterea temperaturii conducând la scăderea rapidă a conţinutului de metan, simultan cu creşterea conţinuturilor de H_2 şi CO (la 1050°C, atmosfera are $0,9\%CH_4 + 48\%H_2 + 40,2\%CO$, conform [1]).

De aici se poate ajunge la concluzia că procesul de carburare are loc atât prin reacţia de descompunere $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$, cât şi prin reacţia eterogenă a gazului de apă $CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$, sau chiar prin reacţia Belle-Boudouard $2CO \rightarrow C + CO_2$, toate aceste reacţii fiind "echilibrate" de reacţia omogenă a gazului de apă $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$.

Având în vedere rolul oxidului de carbon în majoritatea reacţiilor de carburare, procedeul de cementare prin picurare de lichide organice a cunoscut o cotitură benefică în anii '60, prin trecerea la cercetarea acţiunii unor hidrocarburi lichide oxigenate, precum alcoolii, cetonele, eterii sau esterii, care se descompun cu formare de amestec $CO + H_2$.

Cu astfel de substanţe s-au fundamentat şi dezvoltat o serie de procedee cunoscute sub diferite denumiri comerciale, precum:

- procedeul "Carbodeep" (Anglia), care generează o atmosferă cu

$$58\text{-}48\%H_2 + 20\text{-}25\%CO + 20\text{-}25\%CH_4 + CO_2 \leq 0,3\% + N_2;$$

- procedeul "Velocarb" (Germania, [2]), în care se folosesc substanţe organice oxigenate de tipurile eter etilic, dietilglicocol, oxid de etilenă;

- procedeul "Drip-Feed" (Elveţia, Japonia) cu mai multe variante de lichide organice, precum izopropanolul (C_3H_7OH) sau amestecurile etanol + acetat de metil şi etanol (sau metanol) + acetat de etil.

În aceste procedee, care -iniţial- nu erau înzestrate cu mijloacele de control şi reglare a atmosferei (în afară de măsurarea şi reglarea debitelor), lichidele se gazeificau parţial în ţeava de admisie, parţial în incinta cuptorului.

Cele mai adecvate lichide s-au dovedit a fi compuşii organici oxigenaţi, cu moleculă simplă, în care raportul $C : O \geq 1$, şi care sunt uşor de gazeificat la amestecuri formate din $CO + H_2 + CH_4$.

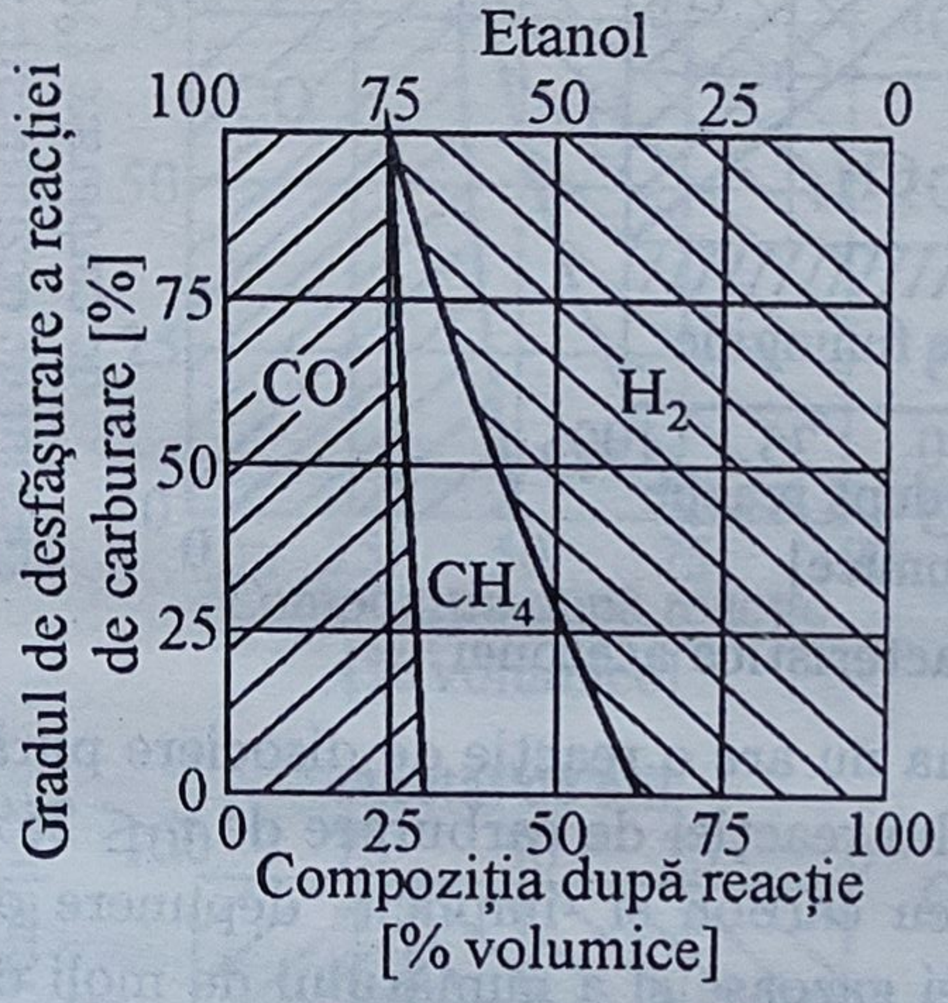
Ca urmare a acestor constatări, o bună perioadă de timp s-a cercetat, experimentat şi utilizat cementarea prin picurarea de lichide organice singulare, precum metanolul, etanolul, izopropanolul, acetatul de metil, acetatul de etil şi acetona, în practică fiind utilizate, în special, izopropanolul şi acetatul de etil.

Într-o ultimă etapă a cercetărilor în acest domeniu, s-a trecut la controlul şi reglarea mai complexă a atmosferelor obţinute prin picurare sau injectare de lichide organice, ceea ce a condus la fundamentarea procedeului actual de carburare prin instilarea a două lichide, dintre care unul este destinat creării unui gaz suport şi a suprapresiunii în spaţiul de lucru, iar cel de-al doilea, numit cement, destinat obţinerii atmosferei de carburare propriu-zise.

2 Reacţii specifice şi caracteristicile atmosferelor obţinute prin instilarea de lichide oxigenate singulare

Piroliza lichidelor organice oxigenate la temperaturi de peste 750°C este un proces complex, care implică desfăşurarea mai multor reacţii de disociere termică. Aceste reacţii merg de la reacţia de descompunere simplă în amestec

gazos binar ($CO + CH_4$) sau ternar ($CO + CH_4 + H_2$), până la reacţia de carburare totală cu formare de amestec binar ($CO + H_2$) şi simultană eliberare de carbon atomic [C]. Între aceste două reacţii extreme se desfăşoară o serie continuă de reacţii de carburare parţiale, în care apariţia fazei gazoase ternare ($CO + CH_4 + H_2$) este asociată de generarea de carbon atomic [C]. Fiecăreia dintre aceste reacţii intermediare i se atribuie un anumit grad (sau randament) al reacţiei de carburare proprie, aşa cum se poate constata din figurile 2, 3 şi 4 [5]. Randamentul reacţiei de carburare creşte cu temperatura şi cu debitul de lichid.



$C_2H_5OH \longrightarrow CO + 3H_2 + [C]$

$4C_2H_5OH \longrightarrow 4CO + CH_4 + 10H_2 + 3[C]$

$2C_2H_5OH \longrightarrow 2CO + CH_4 + 4H_2 + [C]$

$3C_2H_5OH \longrightarrow 3CO + 2CH_4 + 5H_2 + [C]$

$C_2H_5OH \longrightarrow CO + CH_4 + H_2$
(Reacţia de disociere pură)

Figura 2. a) Reacţii caracteristice etanolului

(Reacţii de carburare)

$C_3H_7OH \longrightarrow 2[C] + CO + 4H_2$

$2C_3H_7OH \longrightarrow 3[C] + 2CO + CH_4 + 6H_2$

$C_3H_7OH \longrightarrow [C] + CO + CH_4 + 2H_2$

$2C_3H_7OH \longrightarrow [C] + 2CO + 3CH_4 + 2H_2$

$C_3H_7OH \longrightarrow CO + 2CH_4$
(Reacţia de disociere pură)

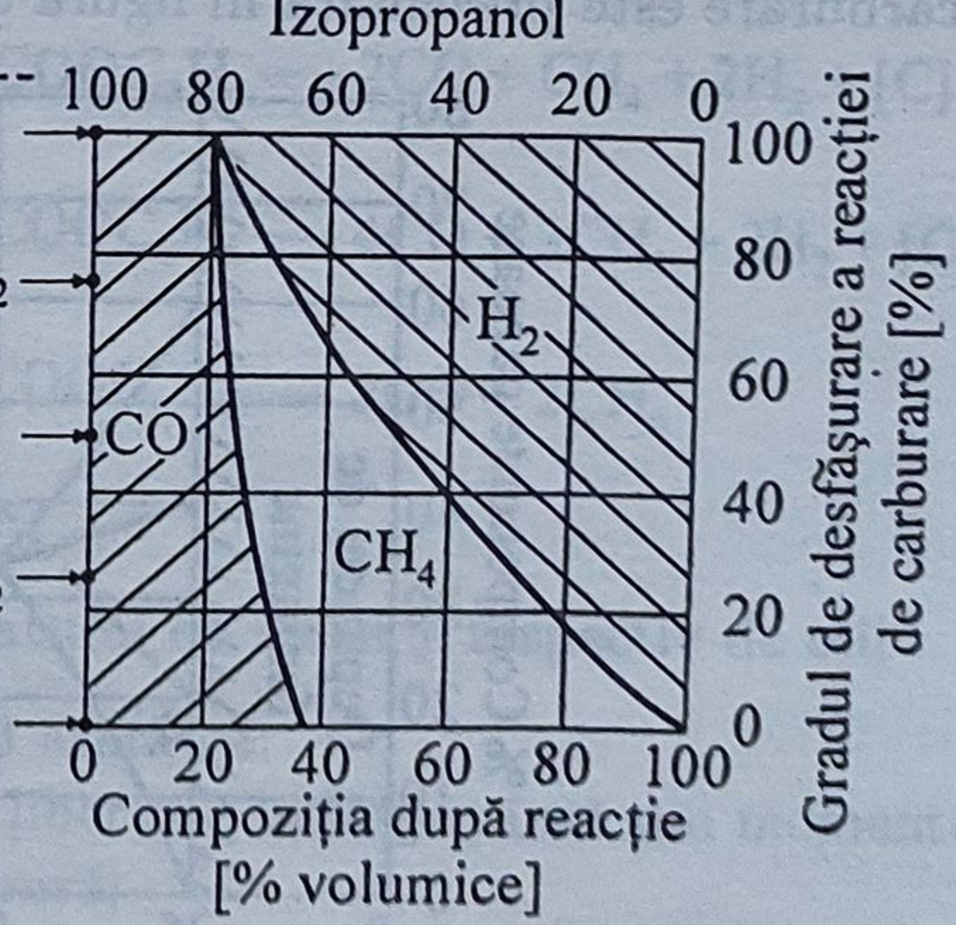


Figura 2. b) Reacţii caracteristice izopropanolului

În ceea ce priveşte acetona, forma reacţiei de descompunere este dependentă -ca şi la celelalte cementuri lichide- de numărul de moli de acetonă m,

precum şi de gradul de desfăşurare a reacţiei de carburare η (în %) şi are forma generalizată:

$$m\mathrm{CH_3COCH_3} \rightarrow m\mathrm{CO} + \left(2 - \frac{\eta}{50}\right) m\mathrm{CH_4} + \left(\frac{\eta}{25} - 1\right) m \cdot \mathrm{H_2} + \frac{\eta}{50} m[\mathrm{C}]. \quad (1)$$

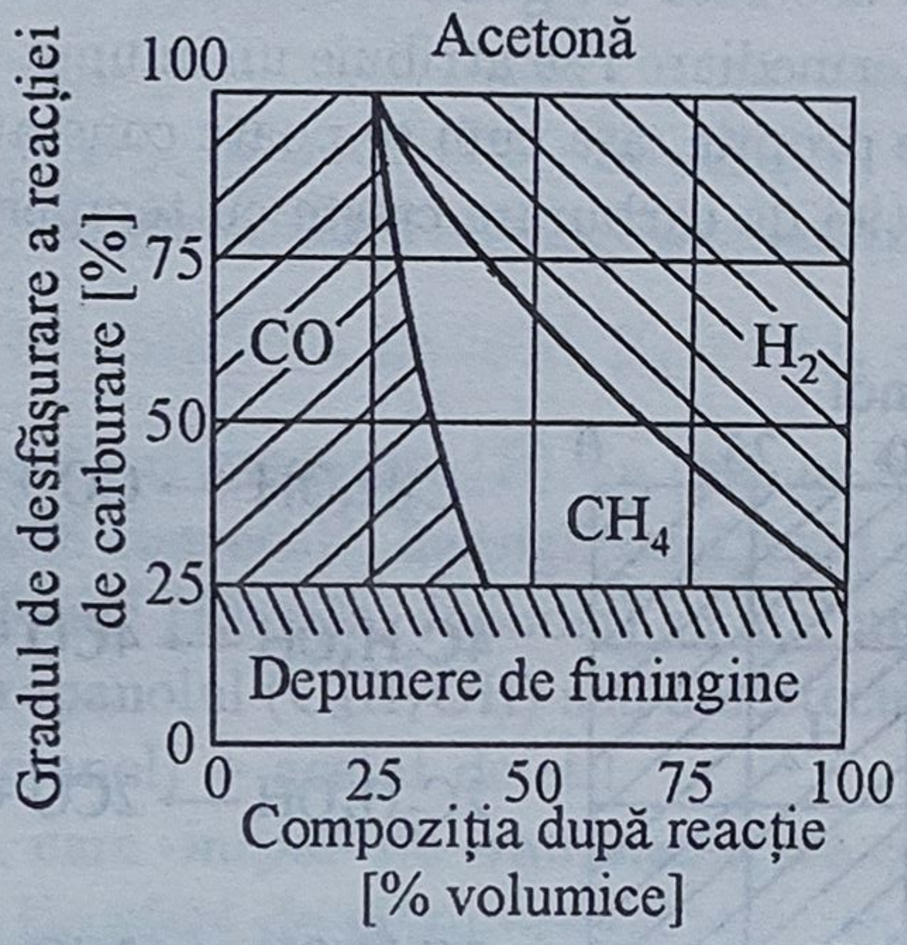


Figura 2. c) Reacţii caracteristice acetonei

Indiferent de valorile lui m şi η, acetona nu are o reacţie de disociere pură, ci numai de carburare, la valori ale gradului reacţiei de carburare de $\eta \leq 25\%$ având loc o suprasaturare a atmosferei cu carbon şi -implicit- depunere de funingine. Evoluţia compoziţiei atmosferei gazoase şi a numărului de moli de carbon de acetonă descompusă, în funcţie de gradul de desfăşurare a reacţiei de carburare este prezentată în figura 3.

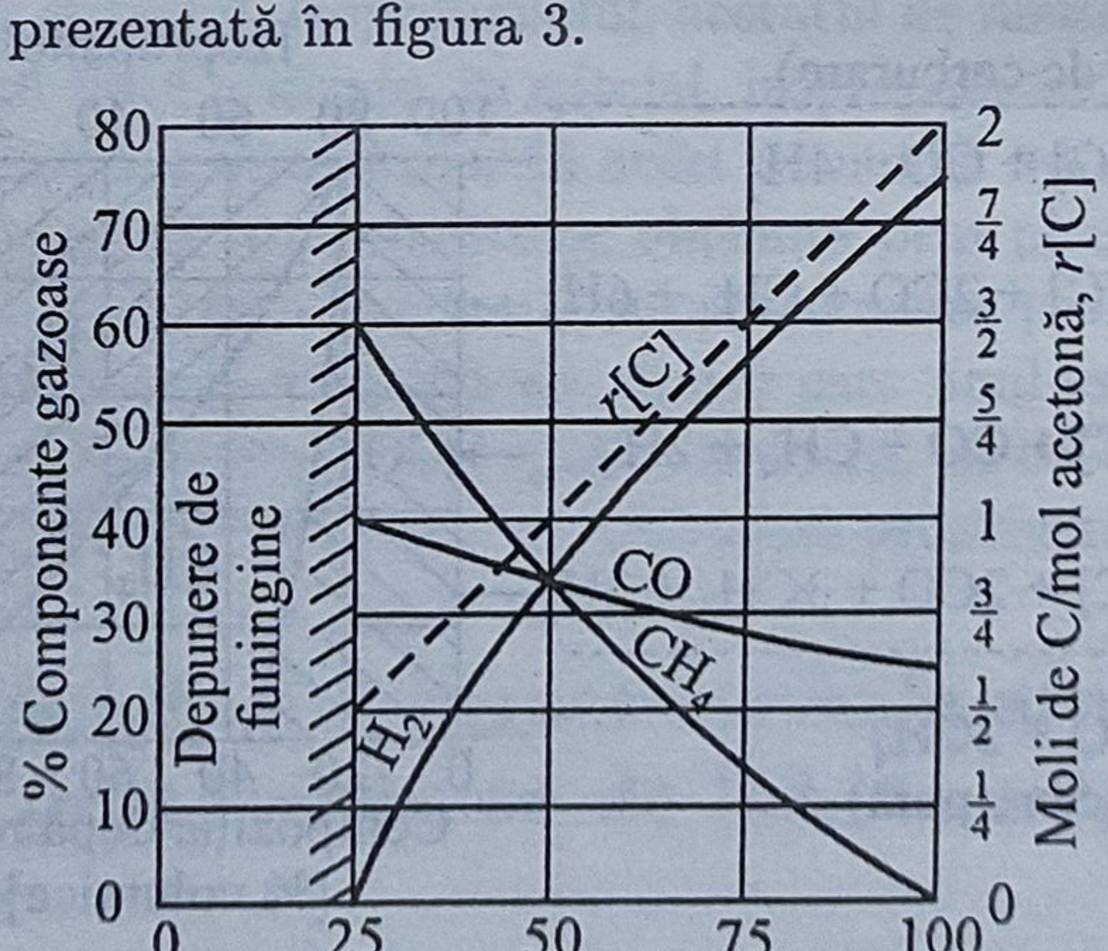
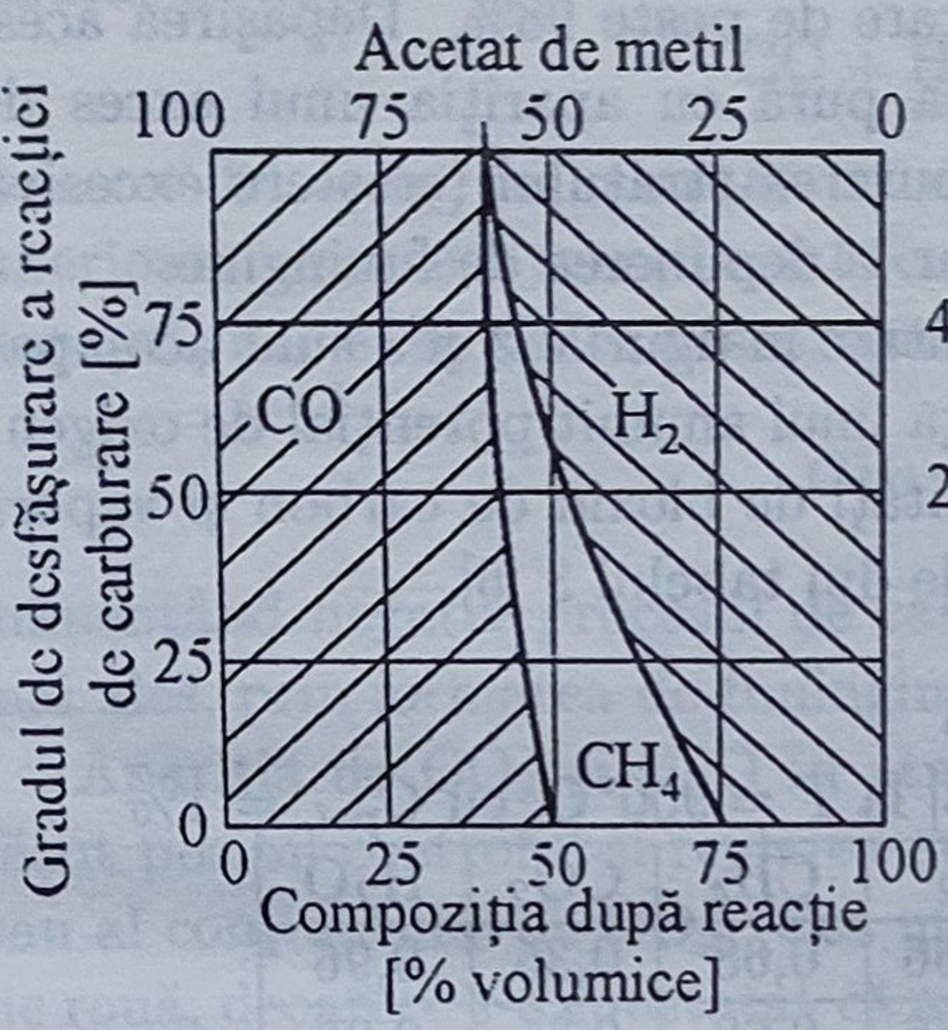


Figura 3. Dependenţa compoziţiei atmosferei gazoase şi a numărului de [moli de C/mol acetonă] de gradul reacţiei de carburare a acetonei

Este de observat faptul că dintre cele trei gaze care sunt componentele principale ale atmosferei, hidrogenul şi metanul au evoluţii rapide cu η, pe când conţinutul de CO are o evoluţie mai lentă. De asemenea, depunerea de funingine are loc la conţinutul maxim de 60%CH_4 pentru $\eta = 25\%$, deşi numărul de moli de C/mol acetilenă are valoarea minimă ($r = 1/2$).



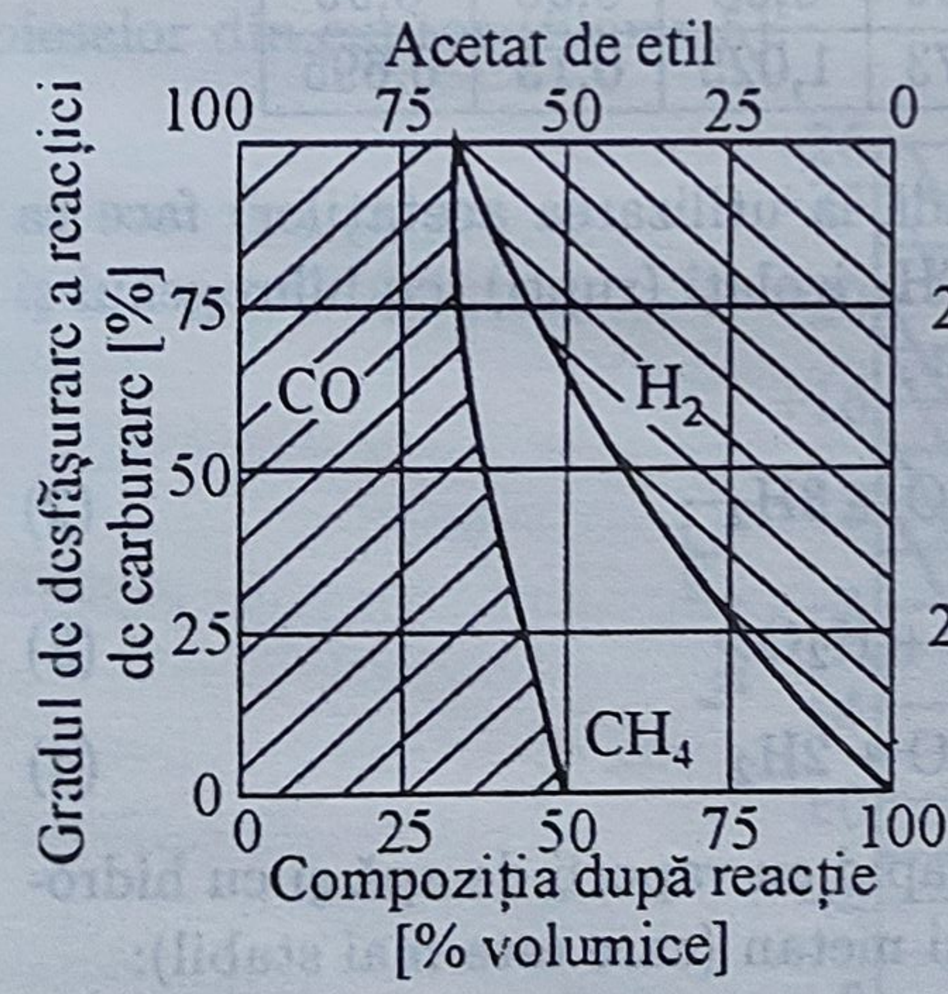
$CH_3COOCH_3 \longrightarrow 2CO + 3H_2 + [C]$

$4CH_3COOCH_3 \longrightarrow 8CO + CH_4 + 10H_2 + 3[C]$

$2CH_3COOCH_3 \longrightarrow 4CO + CH_4 + 10H_2 + [C]$

$CH_3COOCH_3 \longrightarrow CO + CH_4 + H_2 + [C]$

$CH_3COOCH_3 \longrightarrow 2CO + CH_4 + H_2$



$CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow 2CO + 4H_2 + 2[C]$

$2CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow 4CO + CH_4 + 6H_2 + 3[C]$

$CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow 2CO + CH_4 + 2H_2 + [C]$

$2CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow 4CO + 3CH_4 + 2H_2 + [C]$

$CH_3COOC_2H_5 \longrightarrow 2CO + 2CH_4$

Figura 4. Reacţii caracteristice acetatului de metil şi respectiv de etil

Analiza diagramelor din figurile 2 şi 3 arată că:

- etanolul şi acetatul de metil pun în libertate hidrogen încă din momentul în care are loc reacţia de descompunere pură;
- acetatul de etil şi izopropanolul se descompun pur numai în CO + CH_4, fără eliberare de hidrogen;
- acetona pune în libertate carbon atomic [C] chiar prin reacţia de descompunere iniţială, ceea ce îi conferă calitatea de mediu de carburare deosebit de

energic, dar cu tendinţă pronunţată de depunere de funingine, ceea ce impune o dozare foarte atentă la instilare.

Cercetări anterioare [6] au mai arătat că la temperaturi de peste 850°C (de interes pentru cementarea cu carbon a oţelurilor) componenţii atmosferei gazoase ajung la echilibru numai dacă debitul de hidrocarbură lichidă asigură un grad de desfăşurare a reacţiei de carburare de peste 98%. Depăşirea acestui debit optim favorizează descompunerea pură cu apariţia unui exces de metan, care poate să conducă la supracarburarea stratului (creştere excesivă a conţinutului de carbon marginal) sau chiar la depunerea de funingine.

În cuptoarele industriale, reacţiile prezentate în figurile 2 şi 3 sunt acompaniate de reacţii secundare induse de prezenţa unui anumit potenţial de oxigen, reacţii care conduc la apariţia de mici cantităţi de bioxid de carbon şi vapori de apă, aşa cum se poate constata din datele din tabelul 3 [6].

Tabelul 3

Compoziţia atmosferei de carburare [%] la $T = 900°C$, cu $C_{pot.} = 1\%$

Lichid de carburare	CO	H_2	CH_4	CO_2	H_2O
Metanol	32,35	65,66	0,68	0,35	0,96
Acetat de etil	32,35	65,66	0,68	0,35	0,96
Izopropanol	19,42	78,73	1,025	0,13	0,695

Apariţia bioxidului de carbon (mai rapidă la utilizarea acetaţilor) face ca acesta să reacţioneze imediat cu radicali $-CH_3$ izolaţi (rupţi), cu hihrogenul şi cu metanul, cu producere de oxid de carbon:

$$CO_2 + CH_3 \rightarrow 2CO + 3H_2 \tag{2}$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \tag{3}$$

$$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2 \tag{4}$$

În continuare, radicalii $-CH_3$ reacţionează rapid cu vaporii de apă şi cu hidrogenul atomic, formând oxid de carbon, dar şi metan (care este mai stabil):

$$CH_3 + H_2O \rightarrow CO + \frac{5}{2}H_2 \tag{5}$$

$$CH_3 + H \rightarrow CH_4 \tag{6}$$

Ţinând seama de toate reacţiile menţionate anterior este uşor de dedus că procesul de carburare a oţelurilor se face, în principal, prin reacţia

$$2CO \rightleftharpoons [C] + CO_2$$

-specifică echilibrului Belle-Boudouard- şi prin reacţia eterogenă a gazului de apă

$$CO + H_2 \rightleftharpoons [C] + H_2O,$$

echilibrul între componentele atmosferei fiind asigurat prin reacţia omogenă a gazului de apă

$$CO + H_2 \rightleftharpoons CO_2 + H_2.$$

În acest fel, este de aşteptat ca metanul să nu influenţeze sensibil reacţiile anterioare, deoarece reacţiile sale cu CO_2 şi H_2O sunt puternic endoterme, deci "leneşe", dar el se poate descompune direct după reacţia

$$CH_4 \rightarrow [C] + 2H_2,$$

influenţând negativ procesul de carburare prin eventuală supracarburare sau, mai ales, prin formarea de funingine.

Apariţia de CO_2 şi H_2O în atmosfera de carburare cu lichide singulare a făcut posibil controlul şi reglarea acestora cu ajutorul puctului de rouă (t_{H_2O}) sau al conţinutului de CO_2. Cea mai utilă s-a dovedit a fi utilizarea punctului de rouă, deoarece s-a constatat că acesta este mai puţin dependent de suprafaţa pieselor din cuptor (figura 5).

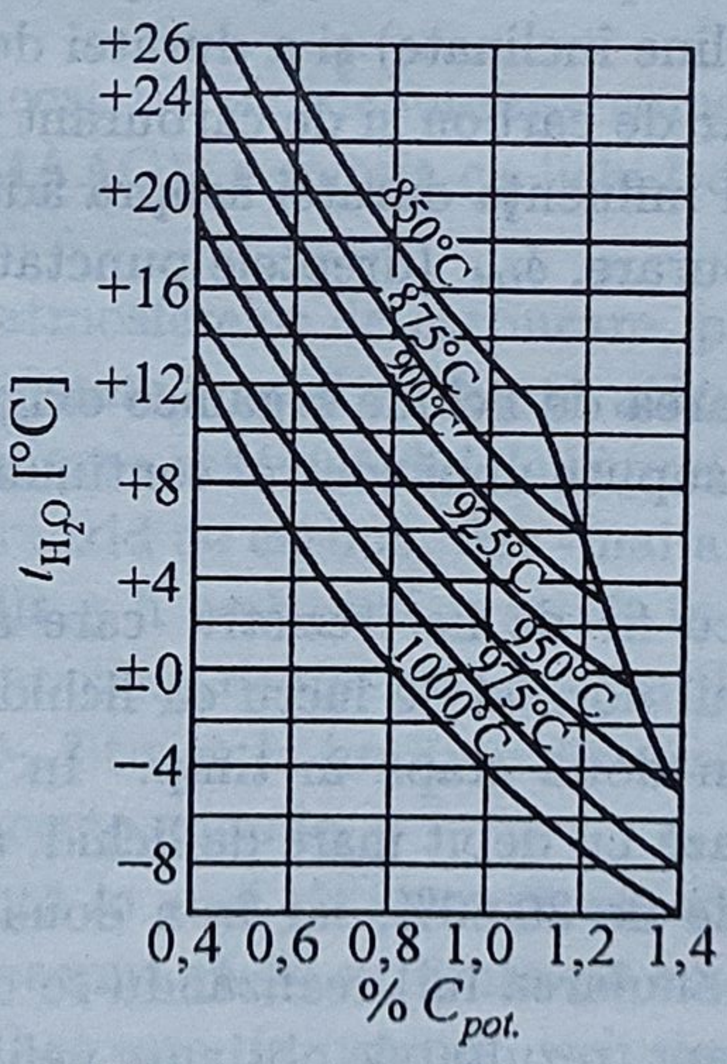


Figura 5. Diagramă de echilibru empirică pentru măsurarea, controlul şi reglarea atmosferelor obţinute prin instilare, prin intermediul punctului de rouă [6]

Lichidele organice de carburare au un echivalent în carbon disponibil mic, astfel încât dozarea lor necesită o atenţie deosebită, fiind necesară luarea în

consideraţie a temperaturii de carburare şi a suprafeţei de carburare a pieselor din şarjă. Calcule efectuate în acest sens au condus la o dependenţă logaritmică a consumului (debitului) de lichid de carburare, atât de durata carburării, cât şi de suprafaţa pieselor. O astfel de dublă dependenţă logaritmică este prezentată în figura 6 pentru cazul acetatului de etil şi al izopropanolului, care au fost mult timp utilizate ca lichide de carburare singulare.

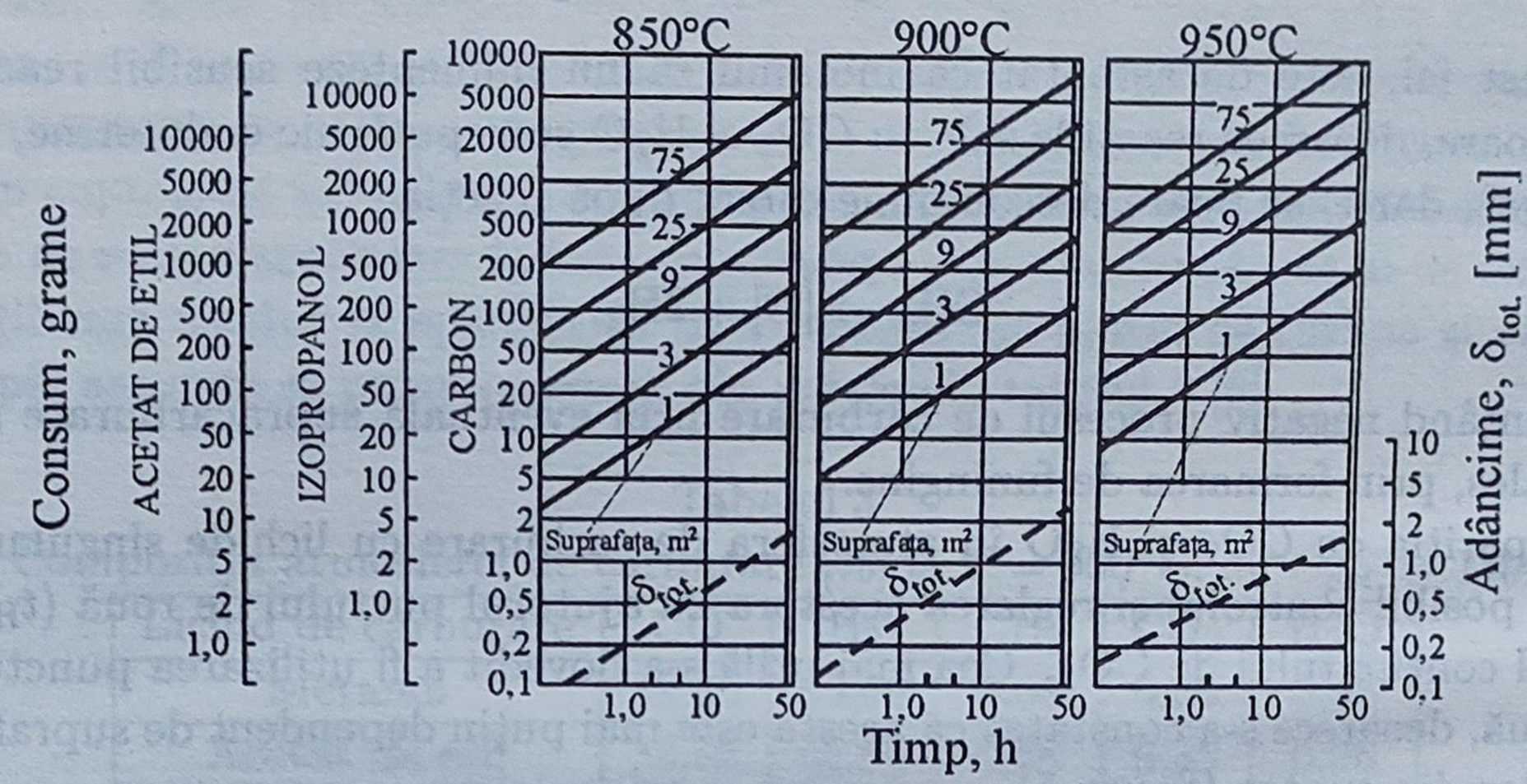


Figura 6. Influenţa temperaturii, a suprafeţei de carburare a şarjei (înscrisă pe dreptele pline înclinate) şi a duratei de carburare izotermă asupra consumului orar de carbon şi de carburant lichid (acetat de etil sau izopropanol) şi influenţa duratei asupra adâncimii totale de carburare, $\delta_{tot.}$ (dreptele punctate)

Carburarea prin instilarea de lichide organice oxigenate singulare prezintă incovenientul că nu pot fi supuse unui control continuu, automatizat, al potenţialului de carbon.

În afara procedeului cu fir de fier rezistiv -care are şi el inconvenientele arătate anterior-, procedeul normal de lucru cu lichide singulare este condus, de regulă, cu un regim în două etape în timp. În prima etapă, de carburare propriu-zisă, se lucrează cu debit mare de lichid, astfel încât randamentul reacţiei de carburare să fie de 30-60%, iar în a doua etapă se recurge la reducerea debitului (sau la anularea lui) realizându-se o difuzie a carbonului în interiorul stratului carburant, rezultatele obţinute nefiind constante de la şarjă la şarjă.

În plus, cantitatea redusă de gaze, specifică acestui procedeu, îl face aplicabil numai la cuptoare mici, discontinui, cu retortă şi nu este posibilă prelevarea de probe de gaz pentru control, deci nici reglarea debitului de lichid în conformitate cu necesităţile de moment.

Incovenientele menţionate au fost înlăturate prin aplicarea şi dezvoltarea unui procedeu nou, care îmbină avantajele procedeului clasic cu generator separat cu cele ale procedeului cu instilare de lichide organice. Acest nou procedeu, denumit procedeu cu instilare de două lichide, a înlocuit -practic, total- procedeul cu lichid singular.

3 Carburarea cu două lichide oxigenate, cu controlul automat al atmosferei

În acest procedeu se recurge la instilarea simultană în cuptor, pe toată durata carburării, a două lichide net diferite. Unul dintre lichide (numit *lichid de bază*) produce o atmosferă gazoasă comparabilă cu aceea a unui gaz-suport (endogaz) şi are ca obiective eliminarea aerului din cuptor la începutul tratamentului, de a crea şi a menţine suprapresiunea necesară pe toată durata cementării şi de a contribui, prin prezenţa sa continuă, la formarea unei atmosfere gazoase de compoziţie bine definită. Cel de al doilea lichid (numit *cement*) este instilat pentru a crea atmosfera de carburare propriu-zisă. Un astfel de mod de lucru conduce la o situaţie în care atmosfera este mult mai apropiată de condiţiile de echilibru preconizate de constanta de echilibru a reacţiei omogene a gazului de apă.

Primul procedeu de acest tip -cu denumirea comercială Carbomaag (după numele firmei elveţiene MAAG)- a folosit ca lichid de bază metanolul, iar ca cement acetatul de etil.

Controlul şi reglarea atmosferelor de carburare, produse prin procedeul cu două lichide organice oxigenate, pot fi realizate atât prin metodele clasice cu măsurarea, controlul şi reglarea conţinutului de vapori de apă (punctul de rouă) sau/şi al conţinutului de bioxid de carbon, dar -mai ales- prin utilizarea sondei de oxigen, care s-a dovedit a fi mult mai precisă, în special la valori ridicate ale potenţialului de carbon, când devine necesară utilizarea de puncte de rouă sau de conţinuturi de CO_2 situate la limita inferioară a aparatelor de măsură concepute şi utilizate în aceste metode.

Sonda de oxigen apărută în anul 1978, verificată şi perfecţionată pe parcursul a mai multor ani, a început să fie utilizată pe scară industrială de la mijlocul deceniului 1980-1990 şi este, în prezent, principalul mijloc de controlare şi reglare continuă şi automatizată a atmosferelor de carburare. De aceea, în cele ce urmează se vor prezenta unele consideraţii teoretice şi practice esenţiale referitoare la principiul de funcţionare, construcţia, utilizarea şi performanţele sondei de oxigen ([8]-[11]).

Sonda de oxigen este un aparat conceput şi realizat cu scopul de a măsura

conţinutul de oxigen al fluidelor în care oxigenul apare ca o componentă liberă într-un amestec de gaze (de exemplu, în aerul atmosferic) sau sub formă legată în combinaţii oxigenate. Un caz tipic de utilizare îl reprezintă măsurarea instantanee (momentană) şi continuă a activităţii oxigenului în topiturile metalice sau ceramice.

În principiu, sonda de oxigen (figura 7) este o celulă (pilă) galvanică având ca electrolit de referinţă (cu potenţial de oxigen constant) aerul atmosferic şi ca electrolit de măsurare (cu potenţial de oxigen variabil) o probă de gaz din atmosfera unui cuptor de tratament termic. Cei doi electroliţi gazoşi sunt în contact cu câte un electrod de platină poroasă, care sunt -la rândul lor- în contact cu un electrod solid din zirconie (ZrO_2), a cărui conductivitate electrică depinde de mobilitatea ionilor O^{2-} existenţi în cei doi electroliţi gazoşi.

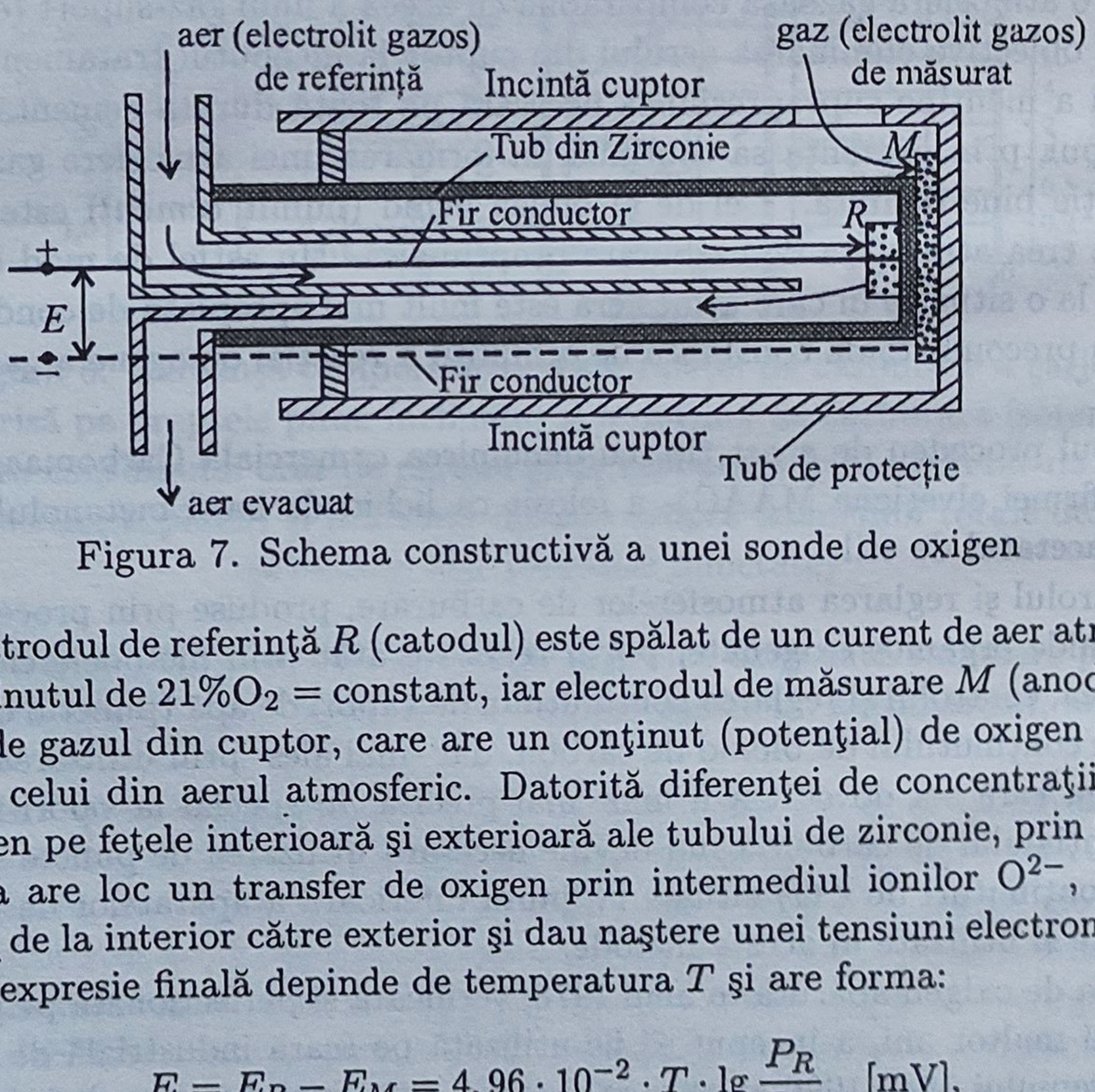


Figura 7. Schema constructivă a unei sonde de oxigen

Electrodul de referinţă R (catodul) este spălat de un curent de aer atmosferic cu conţinutul de $21\%O_2$ = constant, iar electrodul de măsurare M (anodul) este spălat de gazul din cuptor, care are un conţinut (potenţial) de oxigen cu mult inferior celui din aerul atmosferic. Datorită diferenţei de concentraţii molare de oxigen pe feţele interioară şi exterioară ale tubului de zirconie, prin peretele acestuia are loc un transfer de oxigen prin intermediul ionilor O^{2-}, care difuzează de la interior către exterior şi dau naştere unei tensiuni electromotoare, a cărei expresie finală depinde de temperatura T şi are forma:

$$E = E_R - E_M = 4,96 \cdot 10^{-2} \cdot T \cdot \lg \frac{P_R}{P_M} \quad [\text{mV}], \tag{7}$$

în care $P_R = 0,21$ atm este presiunea parţială a oxigenului din aerul atmosferic, iar P_M este presiunea parţială a oxigenului din atmosfera gazoasă de carburare.

Dacă se exprimă presiunea parţială prin concentraţia procentuală (21% în aerul atmosferic) şi se notează concentraţia procentuală a oxigenului din atmos-

fera de carburare cu x, atunci raportul presiunilor parţiale va fi $\frac{P_R}{P_M} = \frac{21}{x}$ şi, prin logaritmarea acestui raport, se obţine

$$\lg \frac{P_R}{P_M} = \lg \frac{21}{x} = 1,3222 - \lg x. \tag{8}$$

Înlocuind în expresia tensiunii electromotoare (6), se ajunge la relaţia finală

$$E = 4,96 \cdot 10^{-2} \cdot T(1,3222 - \lg x). \tag{9}$$

Relaţia (8) justifică alegerea electrodului de referinţă R drept catod, deoarece având $x \ll 1$ şi $\lg x < 0$, rezultă $E > 0$, ceea ce înseamnă că tensiunea electrică măsurată de sondă va fi pozitivă.

O particularitate importantă a sondei de oxigen este aceea că sensibilitatea sa de măsurare la variaţii normale de temperatură este mică ($\Delta E \approx \Delta T$ [mV]), ca şi sensibilitatea în raport cu variaţia conţinutului de oxigen din gazul măsurat (de exemplu, pentru o abatere $\frac{\Delta x}{x} = 5\%$ la $T = 850°C$, variaţia tensiunii este $\Delta E \approx 1,2$ mV). În plus, existenţa unei uşoare suprapresiuni a gazelor din cuptor în raport cu presiunea aerului atmosferic nu influenţează sensibil indicaţiile sondei (de exemplu, pentru o suprapresiune de 1% la 850°C, se obţine $\Delta E \approx 0,25$ mV, care este -practic- indecelabilă).

Alte particularităţi ale sondei de oxigen sunt următoarele:

a) conducere simplă, deoarece tensiunea indicată de sondă variază liniar cu temperatura, iar citirea indicaţiilor este uşoară şi precisă;

b) întreţinere uşoară, deoarece legăturile dintre sondă şi blocul de control sunt numai fire conductoare, nefiind necesare conducte, filtre şi electrovane, ca în cazul controlului şi reglării prin t_{H_2O} şi CO_2;

c) nu sunt necesare operaţii de etalonare;

d) valorile măsurate sunt transmise aproape instantaneu la aparatele de reglare asociate sondei (faţă de întârzierile de 50-150 secunde la analizoarele cu CO_2 sau t_{H_2O}).

Ca şi celelalte analizoare de gaze clasice (ale punctului de rouă sau ale conţinutului de CO_2), sonda de oxigen nu are numai un rol pasiv (de simplă măsurare şi înregistrare), ci şi rolul activ de a menţine sau de a modifica mărimile măsurate la nivele prescrise, impuse de regimul chimic al procesului de carburare. În îndeplinirea acestei funcţii active, sonda comandă dispozitivele destinate menţinerii sau variaţiei potenţialului de carbon al atmosferei, prin menţinerea sau modificarea compoziţiei chimice a atmosferei, respectiv a conţinuturilor componentelor care controlează şi reglează constantele de echilibru ale reacţiilor de carburare: CO, H_2O, CO_2, O_2.

4 Aspecte termodinamice ale cementării cu două lichide oxigenate

Termodinamica procesului de cementare a oţelurilor este, în fond, termodinamica reacţiilor de carburare care au loc la interfaţa gaz/solid, respectiv la suprafaţa pieselor supuse cementării, suprafaţă care face legătura nemijlocită dintre atmosfera gazoasă exterioară şi straturile interioare din adâncimea piesei solide, care -la temperaturile normale de cementare- are structură complet austenitică. În consecinţă, echilibrul studiat din punct de vedere termodinamic poate fi denumit *echilibrul atmosferă gazoasă/austenită.*

Întrucât carburarea este un proces de transfer de atomi de carbon din atmosfera gazoasă la suprafaţa austenitei şi de ulterioară difuzie a acestora în adâncimea austenitei, mărimea termodinamică care controlează procesul este activitatea carbonului în fiecare dintre cele două faze. Notând cu a_C^g activitatea carbonului în faza gazoasă şi cu a_C^γ activitatea carbonului în austenita solidă, desfăşurarea procesului va avea loc în sensul determinat de diferenţa dintre aceste mărimi, ceea ce conduce la cele trei situaţii posibile termodinamic:

1) $a_C^g > a_C^\gamma \Rightarrow$ transfer de C de la gaz la austenită (carburare);

2) $a_C^g = a_C^\gamma \Rightarrow$ echilibru între gaz şi austenită;

3) $a_C^g < a_C^\gamma \Rightarrow$ transfer de C de la austenită la gaz (decarburare).

Activitatea carbonului în faza gazoasă depinde de compoziţia acestei faze şi de temperatura la care are loc procesul, în funcţie de reacţia care are loc la interfaţa gaz/austenită şi care este catalizată de fierul prezent în compoziţia austenitei solide.

Pentru atmosferele produse prin instilarea de două lichide organice oxigenate în a căror compoziţie predomină oxidul de carbon şi hidrogenul, reacţiile de carburare cele mai probabile sunt reacţia Belle-Boudouard

$$2CO \rightleftharpoons [C] + CO_2$$

şi reacţia heterogenă a gazului de apă

$$CO + H_2 \rightleftharpoons [C] + H_2O,$$

în ambele cazuri compoziţia atmosferei gazoase fiind controlată prin reacţia omogenă a gazului de apă, dintre cele patru componente (CO, CO_2, H_2, H_2O), respectiv $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$.

La fiecare dintre reacţiile menţionate, se poate calcula logaritmul constantei de echilibru $\lg K_p$, în a cărei expresie intră concentraţiile componentelor

gazoase participante la reacţie -exprimate prin presiunile parţiale p_i- activitatea carbonului în fază gazoasă a_C^G şi temperatura T. Pe de altă parte, logaritmul constantei de echilibru se poate calcula şi cu o formulă generală, de forma $\lg K_p = \frac{A}{T} + B$, cu A şi B constante specifice fiecărei reacţii. Din egalarea celor două expresii pentru $\lg K_p$, se ajunge la o ecuaţie cu necunoscuta $\lg a_C^G$, care poate fi calculată.

În literatura de specialitate, există numeroase date referitoare la reacţiile menţionate, care diferă într-o anumită măsură între ele. În tabelul 4 sunt concentrate aceste date după lucrarea [12].

Întrucât în condiţiile procesului de carburare real (industrial) nu există posibilitatea practică de a măsura, controla şi regla activitatea carbonului -atât pentru faza gazoasă, cât şi pentru faza austenitică solidă- a devenit necesară utilizarea unei alte mărimi măsurabile, care să fie dependentă de activitatea carbonului.

Pentru faza gazoasă, această mărime este *concentraţia în carbon la suprafaţa austenitei (notată C_γ^s) aflată în contact nemijlocit cu atmosfera de carburare şi în echilibru cu aceasta* şi a fost denumită *potenţialul de carbon al fazei gazoase* (notat, obişnuit, cu $C_{pot.}$).

Potenţialul de carbon al unei atmosfere de carburare -exprimat în fracţii atomice, procente atomice sau procente masice de carbon- poate fi măsurat direct, prin analiza chimică sau gravimetrică a unor folii sau fire subţiri de fier pur, sau prin analiza şpanului superficial dintr-o probă masivă, toate probele menţionate fiind carburate într-o atmosferă dată, în condiţii de temperatură şi de timp determinate.

Din cele arătate mai sus, se deduce evident că şi activitatea carbonului din austenită a_C^γ este corelată direct cu concentraţia C_γ a acesteia. Cu aceste precizări, în cele trei situaţii posibile, menţionate anterior, se fac înlocuirile $a_C^g \equiv C_{pot.}$ şi $a_C^\gamma \equiv C_\gamma^s$ şi se obţin situaţiile concrete (reale):

1) $C_{pot.} > C_\gamma^s \rightarrow$ transfer de carbon la suprafaţă (carburare);

2) $C_{pot.} = C_\gamma^s \rightarrow$ echilibru gaz/austenită;

3) $C_{pot.} < C_\gamma^s \rightarrow$ transfer de carbon în faza gazoasă (decarburare)

Deoarece în calculele termodinamice teoretice se folosesc valori ale activităţii carbonului în atmosferă gazoasă sau în austenită, iar în desfăşurarea proceselor tehnologice valori ale concentraţiei în carbon a austenitei, a devenit necesară găsirea unei relaţii cantitative între aceste mărimi, respectiv a unei corelaţii (funcţii) de tipul $a_C^\gamma = f(C_\gamma)$. Astfel de relaţii sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 4

Reacţii de carburare şi relaţiile pentru determinarea constantelor de echilibru şi a activităţii carbonului în faza gazoasă

Nr. crt.	Reacţia de echilibru	Constanta de echilibru	Relaţia pentru determinarea activităţii carbonului	Gaz de control
1	$2CO \rightleftharpoons [C] + CO_2$ (echilibrul Boudouard)	$K_1 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \cdot a_C}$ $\lg K_1 = -\frac{8817}{T} + 9,071$	$\lg a_C^G = \lg \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} - \frac{8817}{T} - 9,071$	CO_2 la $p_{CO} = \text{const.}$
2	$CO + H_2 \rightleftharpoons [C] + H_2O$ (echilibrul eterogen al gazului de apă)	$K_2 = \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO}}{p_{H_2O} \cdot a_C}$ $\lg K_2 = -\frac{7100}{T} + 7,496$	$\lg a_C^G = \lg \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO}}{p_{H_2O}} + \frac{7100}{T} - 7,496$	H_2O (t_{H_2O}) la $p_{H_2} \cdot p_{CO} = \text{const.}$
3	$CO \rightleftharpoons [C] + \frac{1}{2}O_2$ (carburare cu CO, cu formare de oxigen)	$K_3 = \frac{p_{CO}}{p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot a_C}$ $\lg K_3 = \frac{5927}{T} + 4,545$	$\lg a_C^G = \lg \frac{p_{CO}}{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} - \frac{5927}{T} - 4,545$	O_2 la $p_{CO} = \text{const.}$
4	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ (echilibrul omogen al gazului de apă)	$K_4 = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}$ $\lg K_4 = \frac{1717}{T} - 1,575$	–	–

Tabelul 5

Relaţii pentru calculul activităţii carbonului în austenita nealiată Fe-C

Nr. crt.	I) Relaţia de calcul a activităţii carbonului a_C^γ	Sursa
1	$a_C^\gamma = \frac{C_\gamma}{C_{sat.}}$	[13]
2	$\lg a_C^\gamma = \lg \frac{C_\gamma}{C_{sat.}} - 0,26\left(1 - \frac{C_\gamma}{C_{sat.}}\right)$	[14]
3	$a_C^\gamma = \frac{1,07C_\gamma}{100 - 19,6C_\gamma} \exp\left(\frac{4800}{T}\right)$	[15]
4	$\lg a_{C_{Cem.}}^\gamma = \lg\left(\frac{N_C}{1-5N_C}\right) + \frac{2084}{T} - 0,6387$	[16]
5	$\lg a_{C_{Grafit}}^\gamma = \lg\left(\frac{N_C}{1-5N_C} + 0,9N_C^2\right) + \frac{2105}{T} - 0,6735$	[16]
6	$\lg a_C^\gamma = \lg\left(\frac{N_C}{1-2N_C}\right) + \frac{3860\left(\frac{N_C}{1-N_C}\right)}{T} + \frac{3770}{T} + 2,72\lg T - 10,525$	[16]
7	$\lg a_C^\gamma = \frac{10500}{4,575T} - \frac{3,95 - 0,69C_\gamma}{4,575} + \frac{C_\gamma}{0,785C_\gamma + 21,5}$	[12]
8	$\lg a_C^\gamma = \frac{2300}{T} - 2,21 + 0,15C_\gamma + \lg C_\gamma$	[12]

In relaţiile din tabelul 5, legăturile dintre fracţia atomică de carbon N_C, procentul de atomi de carbon %at.C şi procentul de carbon masic C_γ se fac prin relaţiile:

$$N_C = \frac{55,85C_\gamma}{1200 + 43,85C_\gamma}; \tag{10}$$

$$\%\text{at.C} = 100N_C = \frac{5585C_\gamma}{1200 + 43,85C_\gamma}; \tag{11}$$

$$C_\gamma = \frac{1200N_C}{55,85 - 43,85N_C} = \frac{1200(\%\text{at.C})}{12(\%\text{at.C}) + 55,85(100 - \%\text{at.C})}. \tag{12}$$

Prin efectuarea de calcule termodinamice bazate pe relaţiile din tabelele 4 şi 5, s-au trasat diagrame de echilibru pentru reacţiile de echilibru 1 şi 2, respectiv pentru sistemul gazos $CO - CO_2 - C$, al cărui potenţial de carbon se controlează prin conţinutul de CO_2, şi pentru sistemul gazos $CO - H_2 - H_2O - C$, al cărui potenţial de carbon este controlat prin conţinutul de H_2O (respectiv

prin punctul de rouă t_{H_2O}). Cele două diagrame sunt prezentate în figurile 8 şi respectiv 9.

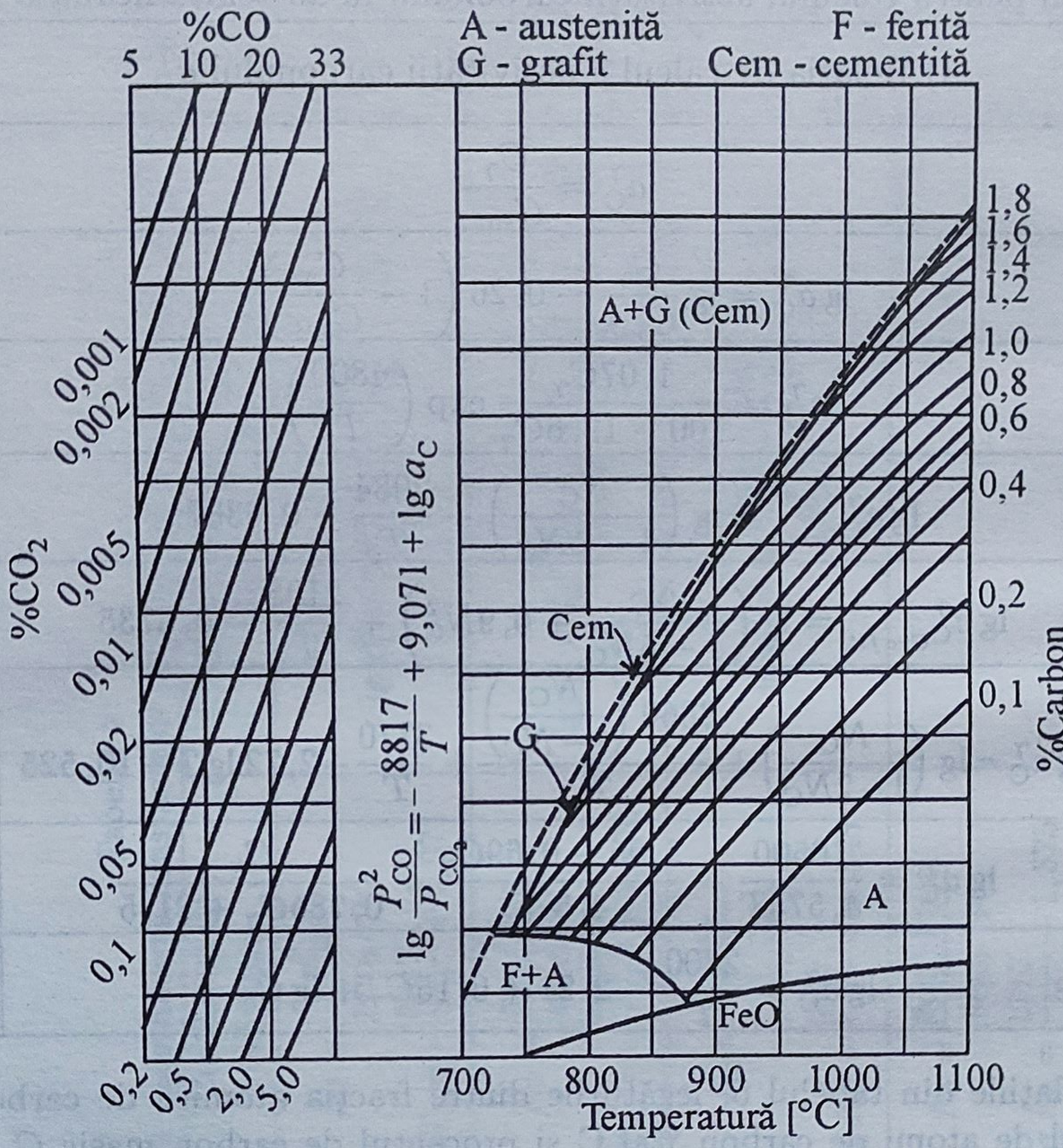


Figura 8. Diagrama de echilibru a sistemului $CO - CO_2 - C$ [12]

Avantajul utilizării diagramelor din figurile 8 şi 9, faţă de altele publicate în literatura de specialitate, este acela că ele menţionează explicit dependenţa potenţialului de carbon de conţinutul de CO (la sistemul $CO - CO_2 - C$), respectiv de suma şi produsul conţinuturilor de CO şi H_2 (la sistemul $CO - H_2 - H_2O - C$).

Pentru atmosferele gazoase controlate şi reglate prin conţinuturile de oxigen (prin sonda de oxigen) -cum este şi cazul atmosferelor produse prin instilarea a două lichide organice-, se foloseşte o altă diagramă de echilibru, care poate fi trasată -indirect- din diagrama sistemului $CO - CO_2 - C$. Pentru a face trecerea de la un sistem la celălalt, se pleacă de la reacţia de oxidare a CO cu oxigen, respectiv:

$$2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2, \qquad (13)$$

cu constanta de echilibru:

$$K_{P_{12}} = \frac{P^2_{CO_2}}{P^2_{CO} \cdot P_{O_2}}, \tag{14}$$

dependentă de temperatură prin relaţia:

$$\lg K_{P_{12}} = \frac{29416}{T} - 9. \tag{15}$$

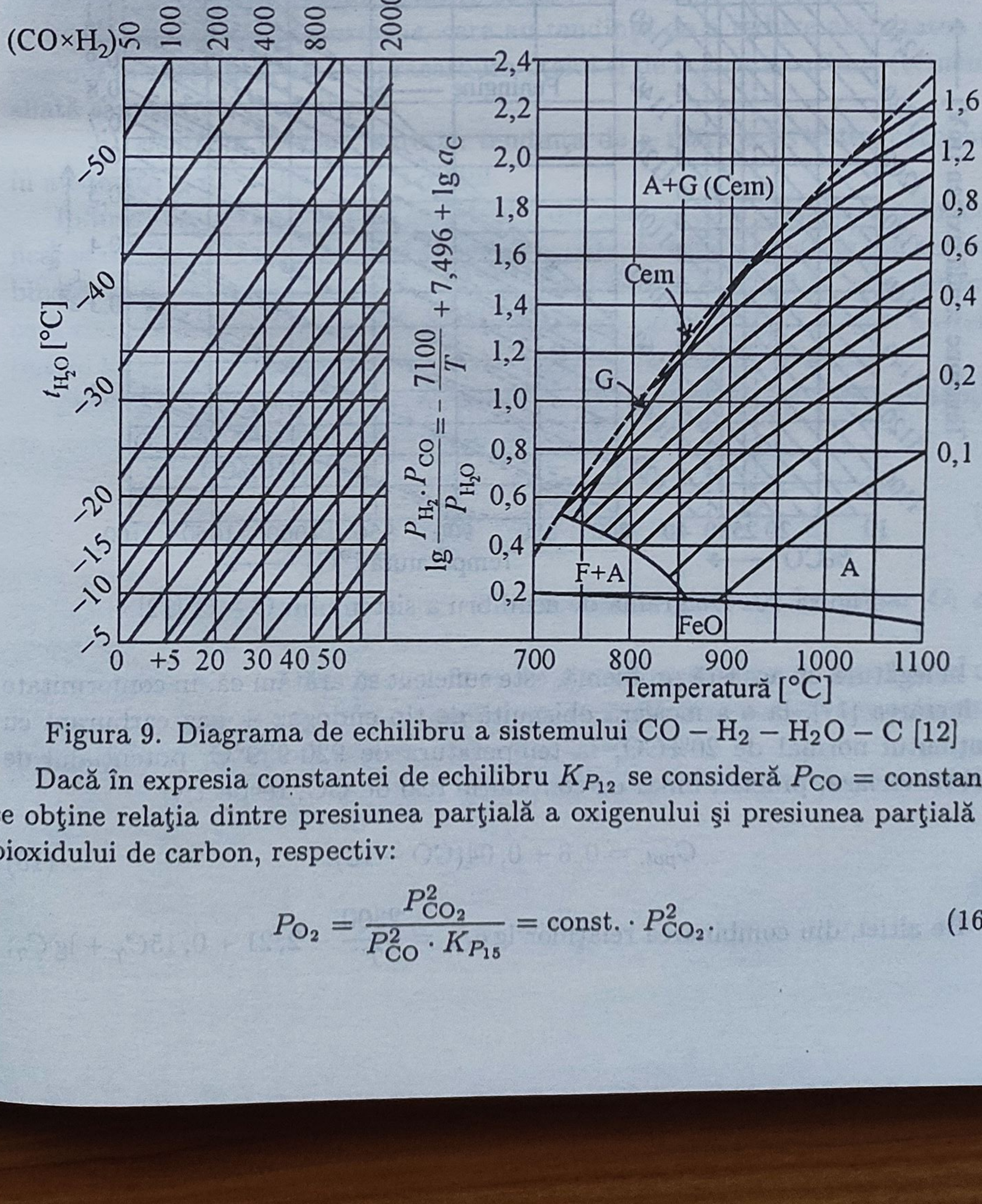


Figura 9. Diagrama de echilibru a sistemului $CO - H_2 - H_2O - C$ [12]

Dacă în expresia constantei de echilibru $K_{P_{12}}$ se consideră $P_{CO} = \text{constant}$, se obţine relaţia dintre presiunea parţială a oxigenului şi presiunea parţială a bioxidului de carbon, respectiv:

$$P_{O_2} = \frac{P^2_{CO_2}}{P^2_{CO} \cdot K_{P_{15}}} = \text{const.} \cdot P^2_{CO_2}. \tag{16}$$

În continuare, odată cunoscute P_{CO_2} şi -prin relaţia (15)- P_{O_2}, se poate calcula tensiunea indicată de sonda de oxigen care foloseşte ca gaz de referinţă aerul atmosferic cu $P'_{O_2} = 0,21$:

$$E = 0,0496T \lg\left(\frac{0,21}{P_{O_2}}\right), \quad [\text{mV}]. \tag{17}$$

Diagrama de echilibru trasată pe această cale este prezentată în figura 10, din care se poate constata rolul primordial pe care îl are cunoaşterea conţinutului de CO (ca şi în cazul sistemului $CO - CO_2 - C$).

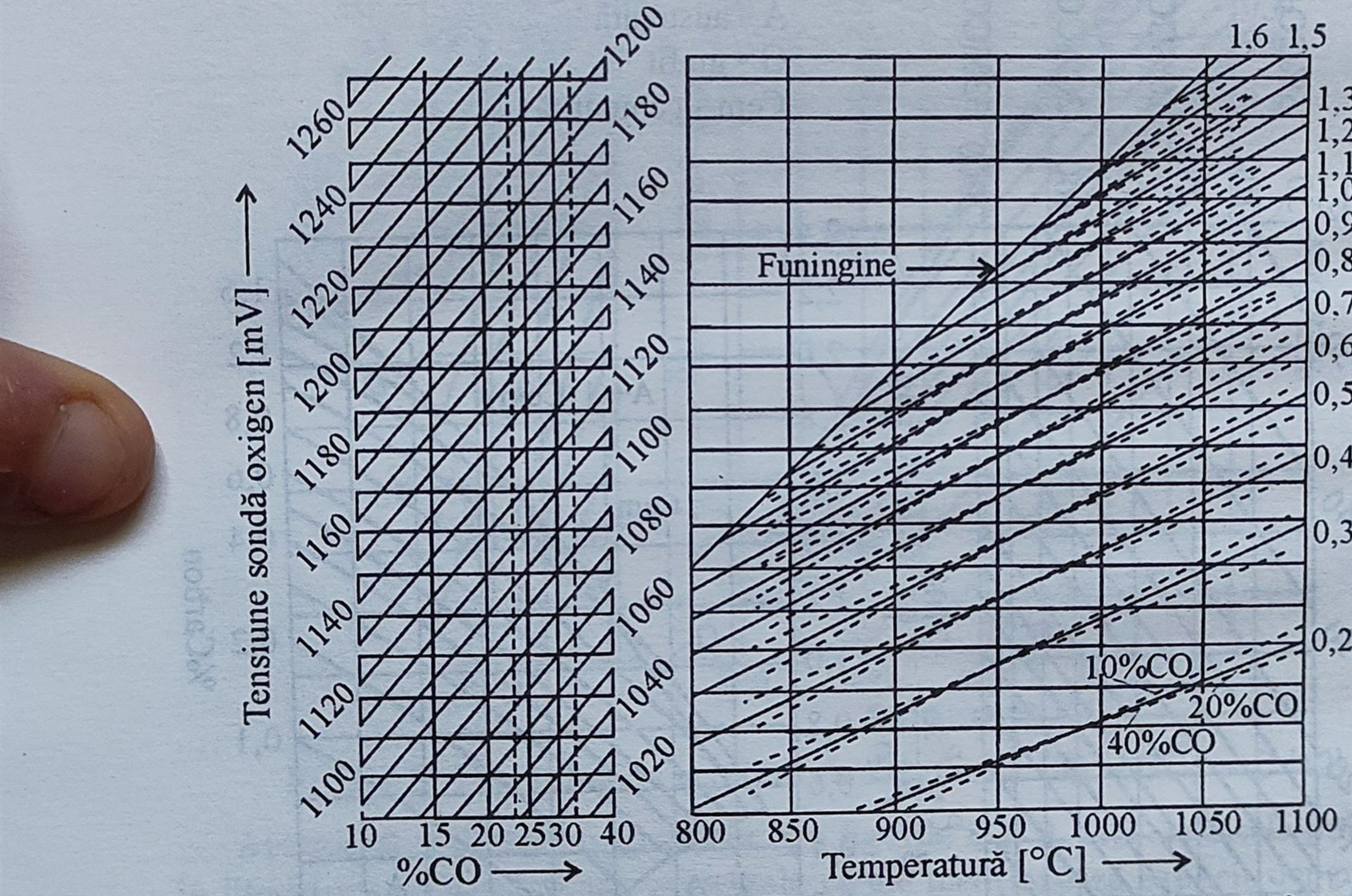


Figura 10. Diagrama de echilibru a sistemului $C - O$ [12]

În legătură cu această problemă, este suficient să arătăm că, în conformitate cu lucrarea [17], la o atmosferă obişnuită de tip endogaz + gaz carburant cu conţinutul normal de 20%CO, la temperatura de 920-930°C, potenţialul de carbon variază, practic, liniar cu conţinutul real de CO, respectiv:

$$C_{pot.} = 0,8 + 0,04(\text{CO} - 15). \tag{18}$$

De altfel, din combinarea relaţiilor $\lg a_{C_\gamma} = \frac{2300}{T} - 2,21 + 0,15C_\gamma + \lg C_\gamma$;

$\lg a_{C_\gamma} = \lg \frac{P_{CO}}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} - \frac{5927}{T} - 4,545$ şi $E = 0,0496T \lg \frac{0,21}{P_{O_2}}$, se obţine relaţia

$$E = 0,0992T(\lg P_{CO} - 1,1995 - 0,15C_\gamma - \lg C_\gamma) - 816, \qquad (19)$$

care arată că la CO = constant şi $C_\gamma = C_{pot.}$ = constant tensiunea E variază liniar cu temperatura, aşa cum se constată în figura 10.

Cu referire la utilizarea diagramelor de echilibru din figurile 8, 9 şi 10, trebuie precizat faptul că ele sunt aplicabile direct în cazul carburării oţelurilor (austenitei) binare Fe-C.

În cazul carburării oţelurilor aliate, este necesară luarea în consideraţie a influenţei elementelor de aliere asupra activităţii carbonului din austenita aliată şi -implicit- asupra potenţialului de carbon al atmosferei de carburare. Din acest punct de vedere, elementele de aliere se împart în două categorii distincte:

a) *elementele carburigene*, care au tendinţe de a reduce activitatea carbonului în austenită, de a supracarbura oţelul şi de a forma carburi (cementită aliată sau carburi proprii);

b) *elemente solubile*, care au tendinţa de a mări activitatea carbonului în austenită şi de a subcarbura oţelul.

Influenţa asupra activităţii carbonului din austenită se manifestă prin modificarea conţinutului în carbon al austenitei aliate, în raport cu acela din austenita binară Fe-C. Această influenţă se ia în consideraţie cantitativ, prin sensul în care elementele de aliere modifică potenţialul de carbon $C_{pot.}^{\text{Fe-C}}$ al unei austenite binare Fe-C prin potenţialul de carbon $C_{pot.}^{aliat}$ al austenitei aliate.

Diferiţi autori au dedus, experimental, diferite relaţii între aceste potenţiale de carbon, toate având forma aditivă de tipul:

$$\lg \frac{C_{pot.}^{\text{Fe-C}}}{C_{pot.}^{aliat}} = \sum_{i=0}^{n} k_i \cdot C_i, \qquad (20)$$

în care k_i reprezintă coeficientul de influenţă al elementului i, iar C_i este concentraţia masică a elementului i.

Coeficientul k_i este pozitiv pentru elementele care măresc activitatea carbonului în austenită (Si, Ni) şi negativ pentru cele care micşorează activitatea carbonului în austenită (Mn, Cr, Mo, V) (tabelul 6).

Factorul de aliere f, utilizat în toate modelele matematice ale procesului de carburare, este mărimea inversă a lui q:

$$f_{al.} = \frac{1}{q}. \qquad (21)$$

Tabelul 6

Coeficienţii de influenţă ai elementelor de aliere în relaţia $q = \lg \frac{C_{pot.}^{\text{Fe-C}}}{C_{pot.}^{aliat}} = a\text{Si} + b\text{Ni} + c\text{Mn} + d\text{Cr} + e\text{Mo} + f\text{V} + g\text{Al} + h\text{Cu}$

Autorul [sursa]	Coeficientul k_i pentru elementul i							
	Si	Ni	Mn	Cr	Mo	V	Al	Cu
	a	b	c	d	e	f	g	h
Gunnarson [18]	0,055	0,014	$-0,013$	$-0,040$	$-0,013$	–	–	–
Neumann [19]	0,062	0,014	$-0,016$	$-0,057$	$-0,015$	$-0,102$	0,014	$-0,006$
Sauer [20]	0,075	0,020	$-0,010$	$-0,040$	$-0,010$	–	–	–
Moiseev [21]	0,058	0,012	$-0,018$	$-0,038$	$-0,0176$	$-0,123$	0,039	$\frac{-W}{-0,014}$
Valoare medie	0,0625	0,015	$-0,014$	$-0,044$	$-0,014$	$-0,11$	0,027	–

Factorul de aliere corectează potenţialul de carbon la carburarea oţelurilor aliate în raport cu acela rezultat pentru austenita binară Fe-C, fiind utilizat prin relaţia finală:

$$C_{pot.}^{aliat} = f_{al.} \cdot C_{pot.}^{\text{Fe-C}}. \tag{22}$$

5 Particularităţi ale cineticii carburării cu instilarea a două lichide organice oxigenate

5.1 Consideraţii generale

După cum este bine cunoscut, cementarea cu carbon (carburarea) oţelurilor este rezultatul a două procese care au loc simultan, respectiv:

1) transferul de atomi de carbon din mediul de carburare la suprafaţa produsului din oţel;

2) difuzia atomilor de carbon de la suprafaţă către interiorul produsului din oţel, pe o adâncime limitată.

Indiferent de starea de agregare a mediului de carburare, procesul de transfer de carbon la suprafaţa produsului are loc prin intermediul unei atmosfere de carburare gazoasă, care conţine componente capabile să cedeze atomi de carbon şi este în contact nemijlocit cu suprafaţa oţelului, adus -prin încălzire- la structura de austenită, capabilă să dizolve mult carbon. În aceste condiţii, la limita de separare interfazică atmosferă gazoasă/austenită solidă are loc reacţia de transfer de carbon, amorsată şi întreţinută de diferenţa dintre potenţialele de carbon al atmosferei gazoase C_{pot} şi al austenitei din suprafaţa produsului C_s.

Fluxul exterior de atomi de carbon este orientat normal la suprafaţa produsului şi este dat de expresia

$$J_{ext.} = K(C_{pot.} - C_s), \tag{23}$$

în care K este constanta globală a vitezei de reacţie de transfer superficial (respectiv o măsură a vitezei cu care se desfăşoară fixarea carbonului pe suprafaţa oţelului, prin adsorbţie).

Transferul de carbon de la suprafaţa produsului în adâncime se face prin difuziune, care poate fi caracterizată grafic prin schema din figura 11, în care aria haşurată este proporţională cu cantitatea de carbon care intră în stratul superficial al produsului, la un moment de timp t.

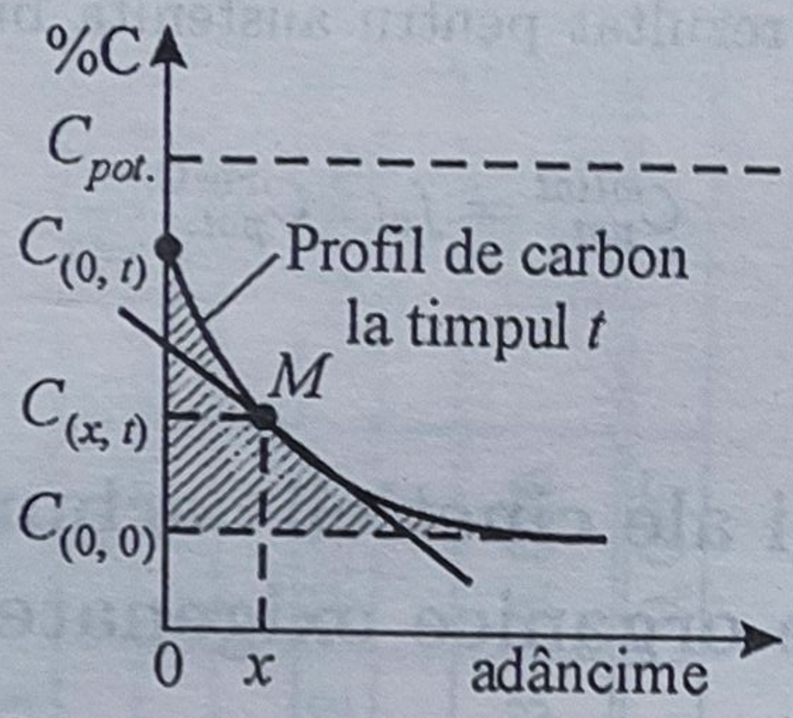


Figura 11. Schema grafică a difuziunii carbonului în adâncimea produsului

Fluxul interior de carbon transmis într-un punct M (situat la distanţa x de suprafaţa produsului) la timpul t este determinat de gradientul de carbon $\frac{\partial C}{\partial x}$ (panta la curba de profil de carbon în punctul M) şi de coeficientul de difuzie al carbonului în austenită D, în conformitate cu prima lege a difuziei a lui Fick

$$J_{int.} = -D\frac{\partial C_{(0,t)}}{\partial x} \quad . \tag{24}$$

(semnul – indicând sensul negativ al gradientului de carbon).

În cursul carburării, concentraţia de carbon în punctul M creşte de la concentraţia iniţială în austenită, $C_{(0,0)}$ la o concentraţie spaţială şi temporală $C_{(x,t)}$, ca urmare a faptului că fluxul care ajunge în M este mai mare decât cel ce pleacă din M către interiorul produsului.

Admiţând că în fiecare moment de timp există egalitate între reacţia superficială de fixare a carbonului şi reacţia de difuzie, rezultă că cele două fluxuri de carbon sunt egale ($J_{ext.} = J_{int.}$), ceea ce conduce la relaţia

$$K(C_{pot.} - C_{(0,t)}) = -D\frac{\partial C_{(0,t)}}{\partial x}, \tag{25}$$

care reprezintă aşa numita condiţie la limita interfazică Gaz/Austenită, caracterizată prin potenţial de carbon constant al atmosferei de carburare ($C_{pot.}$ = constant) şi -implicit- prin flux de carbon superficial descrescător în timp ca urmare a creşterii în timp a conţinutului de carbon superficial, $C_{(0,t)}$ şi a descreşterii corespunzătoare a diferenţei $(C_{pot.} - C_{(0,t)})$, la K = constant.

Variaţia cu timpul, a conţinutului de carbon în punctul M, este dată de variaţia fluxului în acest punct, exprimată prin legea a doua a lui Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_{int.}}{\partial x},$$

în care înlocuind $J_{int.}$, din relaţia (24), se ajunge la ecuaţia diferenţială a transferului de carbon

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial t} = D_{(x,t)} \cdot \frac{\partial^2 C_{(x,t)}}{\partial x^2}. \tag{26}$$

Ecuaţia (26) se poate integra în condiţiile de contur de ordinul III, definite prin condiţia la limita exterioară Gaz/Austenită dată de relaţia (24), prin condiţia iniţială $C_{(x,0)} = C_0$ şi prin condiţia la limita interioară a stratului carburat $\frac{\partial C_{(\ell,t)}}{\partial x} = 0$, care exprimă faptul că la o adâncime limită $x = \ell$, fluxul de carbon interior este nul.

Pentru a se obţine soluţii unice, la integrarea ecuaţiei (26) se adaugă condiţia referitoare la forma geometrică a produsului supus carburării (de regulă, placă sau cilindru, ceea ce impune alegerea corespunzătoare a coordonatei spaţiale x) şi condiţia de constante fizice (valori bine precizate pentru coeficienţii K şi D).

Admiţând că suprafaţa produsului supus carburării este plană şi introducând în calcule coeficientul de transfer de carbon relativ $h = \frac{K}{D}$, se ajunge la o soluţie criterială finală a integrării ecuaţiei diferenţiale (26) de forma:

$$\theta_C = \frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_{pot.} - C_0} = \\ = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp(h^2 Dt + hx) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right), \tag{27}$$

în care erfcy = 1 − erfy, cu erfy funcţia erorilor a lui Gauss.

Ecuaţia (27) arată că rezultatul carburării, finalizat prin curba de profil de carbon a stratului, depinde de mărimea termodinamică $C_{pot.}$ (determinată de temperatura de carburare, compoziţia chimică a oţelului şi compoziţia chimică a atmosferei gazoase, în condiţiile precizate în subcapitolul 4) şi de cei doi parametri cinetici: K (coeficientul global de transfer de carbon superficial) şi D (coeficientul de difuzie al carbonului în austenită). Cu cât evaluarea cantitativă a acestor parametri este mai precisă, cu atât rezultatele teoretice bazate pe rezolvarea ecuaţiei (27) se apropie mai mult de cele practice, reale.

De aceea, în cele ce urmează se vor prezenta metodele de evaluare a parametrilor cinetici K şi D în general, cu precizările care vor rezulta pentru cazul procedeului de carburare prin instilare a două lichide organice oxigenate.

5.2 Coeficientul global de transfer de carbon superficial

Transferul de carbon de la atmosfera gazoasă la suprafaţa austenitei solide este etapa cea mai complexă a procesului de carburare în ansamblu, întrucât ea se

desfăşoară într-o zonă de contact heterogenă, atât din punct de vedere fizic (stare de agregare net diferită a fazelor în contact), cât şi din punct de vedere chimic: în faza gazoasă există componente sub formă de molecule biatomice cu legături preponderent covalente, care pot trece în complecşi ionizaţi sau chiar în ioni singulari, iar în faza solidă componenta metalică de bază, fierul γ cu reţea cristalină c.f.c., în care sunt dizolvate carbonul (pe cale interstiţială) şi elementele însoţitoare şi de aliere (pe cale de substituţie).

Atomii de fier de pe suprafaţa fazei solide sunt într-o stare energetică diferită de a atomilor din interiorul acestei faze, fiind mai slab legaţi între ei şi prezentând "valenţe libere" (orbitali electronici neocupaţi), care le conferă facultatea de a forma legături chimice cu moleculele, complecşii ionici (radicalii liberi) şi ionii din faza gazoasă.

În aceste condiţii speciale, devin posibile procesele de adsorbţie-desorbţie chimică, bazate pe apariţia (respectiv distrucţia) de legături chimice între atomii din suprafaţa fazei solide şi moleculele sau fragmentele de molecule din faza gazoasă, inclusiv atomi de carbon care rezultă din disocierea termică sau alte reacţii ale componentelor donatoare de carbon din faza gazoasă. În atmosferele produse prin instilare de hidrocarburi lichide, astfel de componente sunt CO şi CH_4. Aceste componente pot dona carbonul prin reacţiile $2CO \rightarrow C + CO_2$ şi $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$, iar CO şi prin reacţia gazului de apă $CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$, aceasta din urmă fiind preponderentă ca urmare a conţinuturilor ridicate de CO şi H_2 din aceste atmosfere.

Procesele de pe suprafaţa interfazică se complică prin eventuala apariţie de oxigen şi -mai ales- prin necesitatea de a fi evacuate din această zonă componentele oxidante CO_2 şi H_2O, care constituie bariere sau frâne în desfăşurarea procesului de fixare a carbonului prin adsorbţie.

Un model fizic al zonei de transfer de carbon, dedus pe baza similitudinii formale a transferului de masă cu transferul de căldură, este prezentat, schematic, în figura 12, adaptat după lucrarea [22].

Conform acestui model, zona de transfer de carbon este formată din trei straturi subţiri succesive, respectiv:

1 - stratul superficial de austenită solidă, caracterizat prin prezenţa de imperfecţiuni de cristalinitate (atomi interstiţiali asociaţi cu vacanţe izolate sau condensate, accentuate în limitele de grăunţi care ajung în suprafaţă);

2 - stratul limită Nernst al fazei gazoase, cu grosimea de circa 10 μm, în care atmosfera gazoasă are caracteristici diferite de acelea din zona omogenă adiacentă. În acest strat, de regulă mai dens, mobilitatea moleculelor componente este mult redusă şi există condiţii energetice de formare a unor complecşi moleculari sau ionici temporari, ce pot juca rolul de intermediari instabili în reacţia globală de transfer de carbon;

3 - un strat intermediar, de tip duplex, de formă ondulată, de grosime extrem de redusă (de ordin de mărime monomolecular), în care se presupune că se produce ruperea legăturilor chimice din moleculele gazoase, disocierea consecutivă şi formarea produşilor de reacţie.

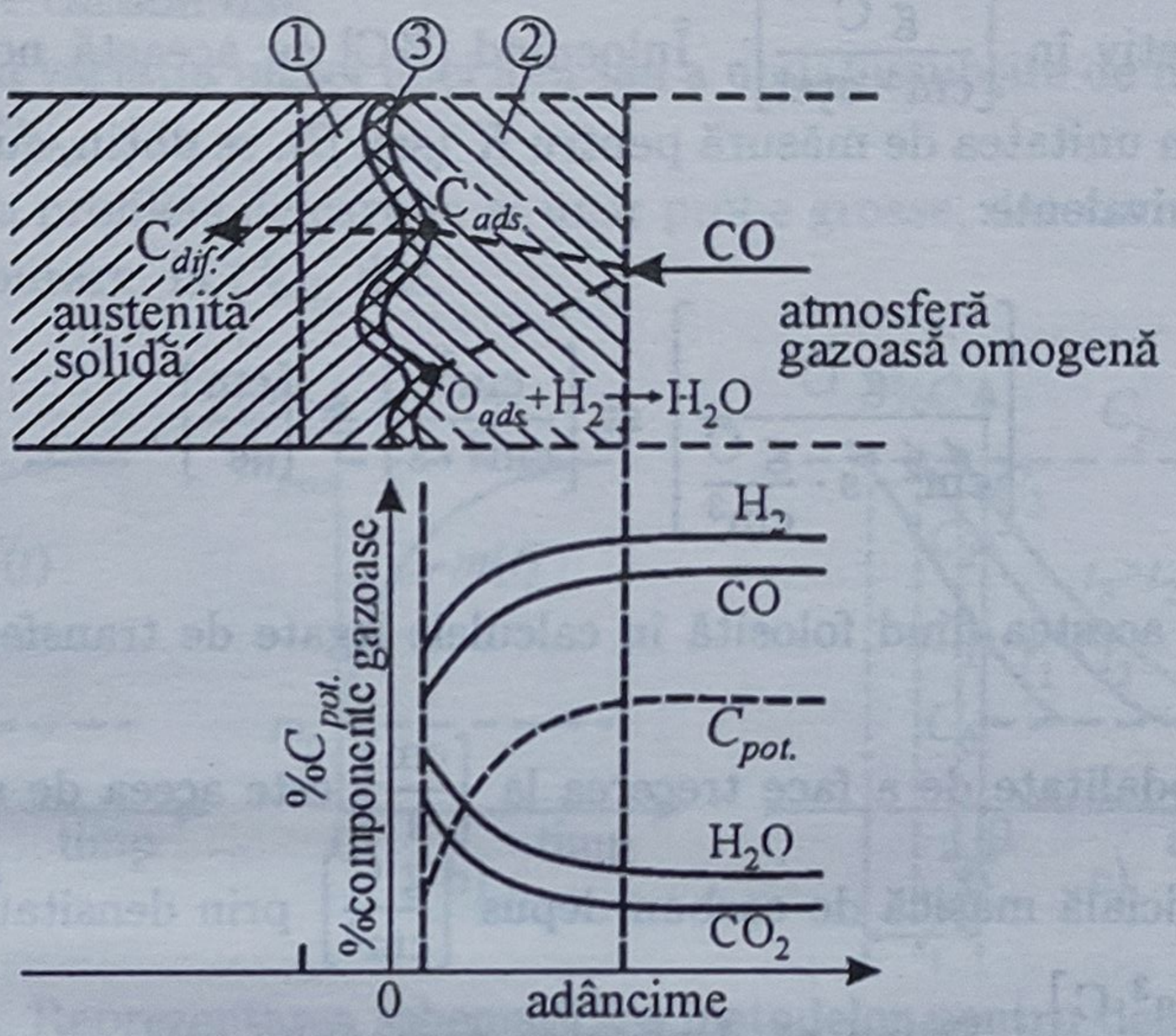


Figura 12. Schema modelului fizic al zonei de contact interfazice Austenită/Gaz (sus) şi variaţia compoziţiei fazei gazoase şi a potenţialului de carbon în această zonă (jos)

Existenţa celor trei straturi şi caracteristicile lor sunt specifice catalizei eterogene gaz/solid, bazată pe adsorbţie chimică, proces foarte complex, cu multe aspecte încă neelucidate din lipsa mijloacelor de acces într-o zonă atât de îngustă. Din acest motiv, analiza procesului de transfer superficial se face prin luarea în consideraţie a *coeficientului de transfer de masă global* K, al cărui sens fizic rezultă din ecuaţia de transfer superficial (25), scrisă sub forma

$$\frac{M}{F \cdot dt} = K\,(C_{pot.} - C_s)\,, \tag{28}$$

în care M este masa de carbon transferată, [g]; F este suprafaţa de contact gaz/solid, [cm^2]; iar dt este timpul, [s].

Din ecuaţia (28) se deduce pentru coeficientul global K unitatea de măsură $\left[\frac{g\ C}{cm^2 \cdot s \cdot \%C}\right]$, care are dimensiunile unei viteze de transfer de carbon (masa de carbon care trebuie adsorbită pe unitatea de suprafaţă, în unitatea de timp, pentru a mări conţinutul de carbon al suprafeţei cu 1%C).

În multe lucrări de specialitate se foloseşte pentru coeficientul K notaţia β, dar cu aceeaşi semnificaţie şi având ca unitate de măsură $\left[\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right]$, care are sensul unei viteze liniare. La această unitate de măsură se ajunge dacă se exprimă concentraţia în carbon prin masa de carbon în unitatea de volum de oţel, respectiv în $\left[\frac{\text{g C}}{\text{cm}^3 \text{ oţel}}\right]$. Înlocuind [%C] cu această nouă unitate de concentraţie în unitatea de măsură pentru K (sau β), se obţin, succesiv, unităţi de măsură echivalente:

$$\left[\frac{\text{g C}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \frac{\text{g C}}{\text{cm}^3}}\right] \equiv \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}\right] \equiv \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right],$$

ultima dintre acestea fiind folosită în calculele legate de transferul de carbon superficial.

O altă modalitate de a face trecerea la $\left[\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right]$ este aceea de a înlocui densitatea superficială masică de carbon depus $\left[\frac{\text{g C}}{\text{cm}^2}\right]$ prin densitate superficială volumică $\left[\frac{\text{cm}^3 \text{ C}}{\text{cm}^2}\right]$. Ştiind că densitatea carbonului este $\rho_C = 2,25 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$, rezultă că 1 gram de carbon ocupă un volum $V_C = \frac{1}{\rho_C} = 0,444 \ [\text{cm}^3]$, astfel că densitatea superficială volumică echivalentă va fi $\left[\frac{0,444 \text{ cm}^3 \text{ C}}{\text{cm}^2}\right]$. Înlocuind în relaţia unităţii de măsură a lui K (sau β), se obţine succesiv

$$\left[\frac{\text{g C}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \%\text{C}}\right] \equiv 0,444 \ \left[\frac{\text{cm}^3 \text{ C}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \%\text{C}}\right] \equiv 0,444 \ \left[\frac{\text{cm}}{\text{s} \cdot \%\text{C}}\right]. \qquad (29)$$

Relaţia (29) este o expresie a coeficientului de transfer superficial, având dimensiunile unei viteze de transfer volumice (cm^3 de C care trebuie să se fixeze, prin adsorbţie, pe 1 cm^2 de suprafaţă de contact austenită/atmosferă pentru a mări concentraţia în carbon a suprafeţei cu 1%C). Această modalitate de exprimare a vitezei de transfer este mai corectă decât aceea dedusă prin ecuaţia (28), deoarece poate fi interpretată în sensul că valoarea pentru K (sau β) obţinută prin aplicarea relaţiei (29) arată câţi "cm de carbon" trebuie să fie depuşi pe suprafaţă într-o secundă pentru a mări concentraţia în carbon a acesteia cu 1%C.

Valoarea coeficientului de transfer de carbon superficial se determină experimental prin una dintre următoarele trei metode (reprezentate schematic în figura 13):

a) din curba de carburare a unei folii de fier sau dintr-un oţel dat, la un potenţial de carbon dat;

b) din variaţia masei unei folii sau a unui fir subţire de fier sau de oţel, cu timpul, la $C_{pot.}$ dat;

c) din profilele de carbon al unor probe groase, determinate la diverse durate de carburare, la $C_{pot.}$ dat.

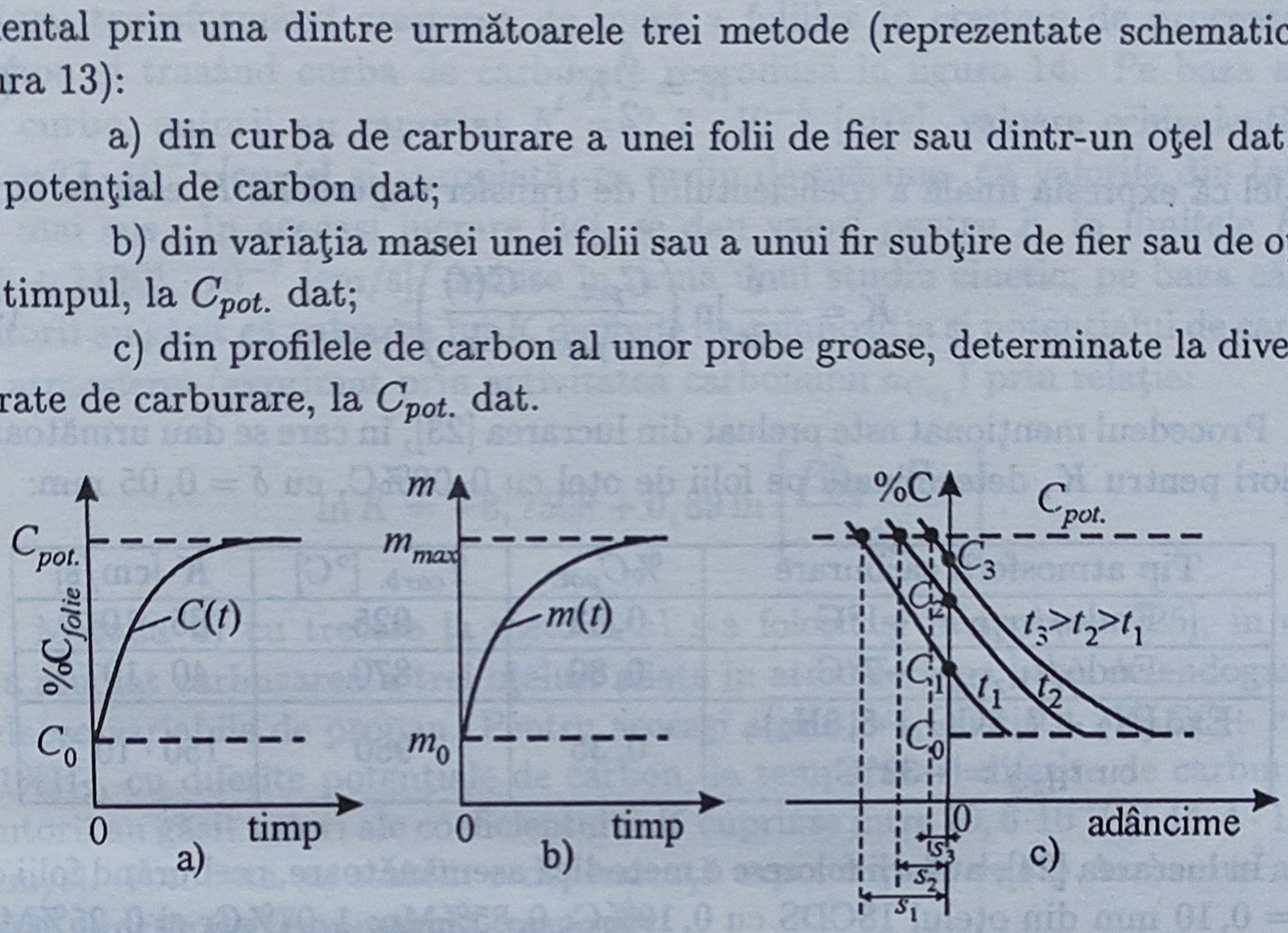


Figura 13. Reprezentarea schematică a metodelor pentru determinarea valorii coeficientului de transfer de carbon superficial K (β)

În cazul metodei a), foliile fiind foarte subţiri ($\delta = 0,05$-$0,10$ mm) produsul $K \cdot \delta < D$ şi se poate neglija difuzia carbonului prin folie, reacţia de carburare fiind numai reacţia de suprafaţă, de ordinul I. În aceste condiţii, creşterea conţinutului de carbon a foliei cu timpul este dată de relaţia

$$\frac{dC(t)}{dt} = K' \left[C_{pot.} - C(t) \right], \tag{30}$$

în care $C(t)$ este concentraţia în carbon a foliei la timpul t, iar K' este viteza de creştere a concentraţiei carbonului [s^{-1}].

Dacă C_0 este concentraţia de carbon iniţială a foliei (la $t = 0$), rezolvarea ecuaţiei diferenţiale (30) conduce la soluţia generală

$$C(t) = C_{pot.} + (C_0 - C_{pot.}) \exp(K't), \tag{31}$$

din care se deduce

$$K' = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_{pot.} - C(t)}{C_{pot.} - C_0} \right). \tag{32}$$

K' este legat de constanta vitezei de reacţie K prin relaţia

$$K = \frac{\delta}{2} K', \tag{33}$$

astfel că expresia finală a coeficientului de transfer superficial K este de forma

$$K = -\frac{\delta}{2t} \ln \left(\frac{C_{pot.} - C(t)}{C_{pot.} - C_0} \right). \tag{34}$$

Procedeul menţionat este preluat din lucrarea [23], în care se dau următoarele valori pentru K, determinate pe folii de oţel cu $0,08\%$C, cu $\delta = 0,05$ mm:

Tip atmosferă carburare	$\%C_{pot.}$	$T_{carb.}$ [°C]	K [cm/s]
Endo/$t_{H_2O} = +1$°C	$0,52$	925	$85 \cdot 10^{-7}$
Endo/$t_{H_2O} = -7$°C	$0,80$	870	$40 \cdot 10^{-7}$
Exo $(N_2 + 7,5CO + 5,5H_2)$, cu $t_{H_2O} = -32$°C	$0,35$	980	$150 \cdot 10^{-7}$

În lucrarea [24], autorii folosesc o metodică asemănătoare, carburând folii cu $\delta = 0,10$ mm din oţelul 18CDS cu $0,19\%$C; $0,85\%$Mn; $1,07\%$Cr şi $0,25\%$Mo, într-o atmosferă sintetică cu compoziţia chimică

$$8\%CO + 8\%H_2 + 4\%CH_4 + 80\%N_2,$$

cu $C_{pot.} = 1,2\%$C, la temperatura $T = 927$°C, cu durata totală de 15 ore.

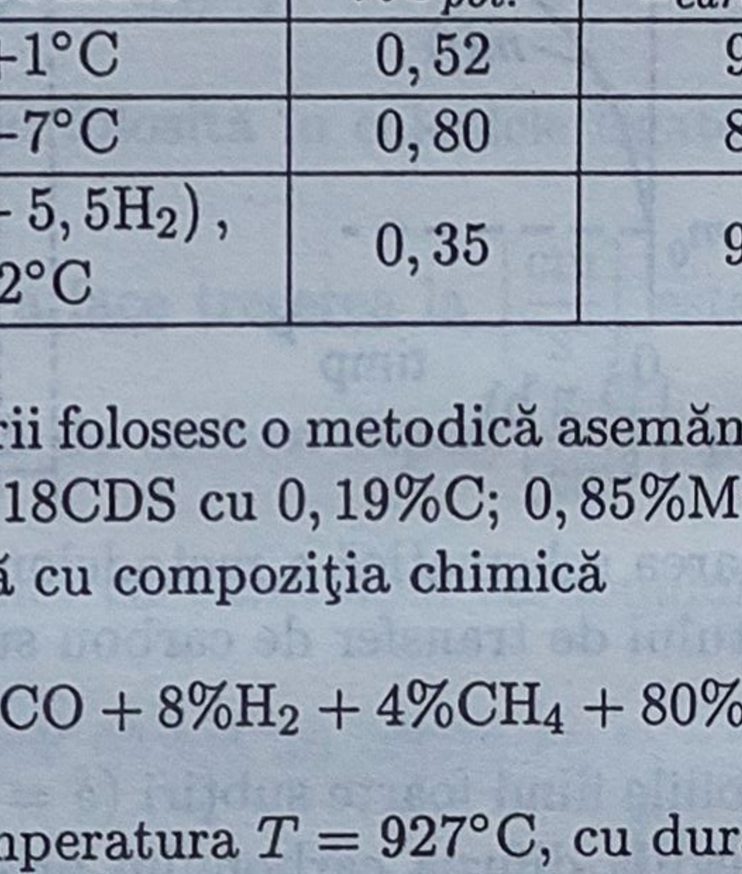


Figura 14. Curba de carburare a unor folii din oţelul 18CDS [24]

Experimentul direct s-a făcut prin metoda termogravimetrică (metoda b)), autorii transformând creşterea de masă a foliilor în creştere de procente de carbon şi trasând curba de carburare reprodusă în figura 14. Pe baza acestei curbe, autorii au raportat $K = 2,7 \cdot 10^{-8}$ [m/s], valoare echivalentă cu $K = 27 \cdot 10^{-7}$ [cm/s] şi apropiată -ca ordin de mărime- cu valorile din tabela de mai sus. În aceeaşi lucrare [24], se dau valori pentru K în limitele $K = (15 \div 1120) \cdot 10^{-7}$ [cm/s], deduse în urma unui studiu cinetic, pe baza căruia autorii au găsit că valoarea lui K depinde de compoziţia şi potenţialul de carbon al atmosferei (exprimat prin activitatea carbonului $a_{C_{eq}}$) prin relaţia:

$$\ln K = -8,7508 + 0,89 \ln \left[\frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}}{a_{C_{eq}}} \right]. \tag{35}$$

Metoda b) cu trecere la metoda a) s-a folosit şi în lucrarea [25], în care s-a studiat carburarea a trei oţeluri aliate în atmosferă pe bază de endogaz cu adaose variabile de propan. Pentru aceeaşi atmosferă, cu circa 21%CO+ circa 31%H_2, cu diferite potenţiale de carbon, la temperaturi diferite de carburare, autorii au găsit valori ale coeficientului K cuprinse între $20,6 \cdot 10^{-7}$ şi $44,4 \cdot 10^{-7}$ [cm/s]. Totodată au stabilit o dependenţă exponenţială de tip Arrhenius a lui K în funcţie de temperatură, respectiv

$$K_T = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_K}{RT}\right). \tag{36}$$

Valorile pentru K_0, Q_K şi K sunt centralizate în tabelul 7.

În lucrarea [26], s-a folosit metoda b) într-o instalaţie de laborator, cu scopul de a se elabora un model pentru transferul de carbon superficial în cele trei procedee larg utilizate pentru producerea atmosferelor de carburare în practica industrială:

a) atmosfere pe bază de gaz suport de generator (endogaz) cu adaos de hidrocarbură;

b) atmosfere de instilare de metanol + hidrocarbură;

c) atmosfere obţinute in-situ prin introducerea simultană de hidrocarbură şi un agent oxidant (aer, CO_2).

Rezultatele obţinute pe folii cu grosimea de 0,05 mm din oţel de tip 0LC10, carburate la 927°C, la $C_{pot.} = 1\%$ au fost utilizate pentru a se determina vitezele cu care se desfăşoară reacţiile de carburare, exprimate în lucrarea citată în [mol/cm^2·min] şi centralizate în tabelul 8.

Datele din tabelul 8 sunt completate de noi cu transformarea vitezei de carburare din [mol C/cm^2·min] în [cm/s·%C].

Tabelul 7

Valorile mărimilor K_T, K_0 şi Q_K din lucrarea [25]

Tip oţel		20MC5				16NC6				18CD4			
Element		C	Mn	Cr	Si	C	Mn	Cr	Ni	C	Mn	Cr	Mo
% element		0,19	1,23	1,20	0,32	0,18	0,83	0,95	1,32	0,19	0,80	1,00	0,25
$T_{carb.}$, °C		880	920	950		880	920	950		880	920	950	
$C_{pot.}$, %		1,05-1,52	0,98-1,14	0,91-1,32		1,00-1,35	0,89-1,46	1,39-1,67		0,7-1,21	0,66-1,08	0,97-1,30	
K_0 [cm/s]		0,0057				0,0190				0,0113			
Q_K [cal/mol]		17600				20900				19100			
$K \cdot 10^7$ [cm/s]	exp.	26,6	31,2	41,3		20,6	28,4	34,5		27,5	35,7	44,4	
	calc.	27,62	35,67	42,75		22,0	29,83	36,97		28,57	37,72	45,9	

Valorile obţinute sunt de acelaşi ordin de mărime ca acelea prezentate anterior pentru coeficientul global de transfer superficial K (sau β), în special în ceea ce priveşte reacţia

$$CO + H_2 \rightarrow [C] + H_2O,$$

a cărei viteză este de 40 ori mai mare decât a reacţiei $2CO \rightarrow [C] + CO_2$ şi de $13 \div 16$ ori mai mare decât a reacţiilor de descompunere a metanului şi propanului.

Tabelul 8

Vitezele reacţiilor de carburare în condiţiile $T = 927°C$, $C_{pot.} = 1\%$

Reacţia de carburare	Viteza de carburare		
	$\left[\frac{\text{mol C}}{\text{cm}^2 \cdot \text{min}}\right]$	$\left[\frac{\text{g C}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}\right]$	$\left[\frac{\text{cm}}{\text{s} \cdot \%\text{C}}\right]$
$2CO \rightarrow [C] + CO_2$	$2 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-7}$	$0,177 \cdot 10^{-7}$
$CH_4 \rightarrow [C] + 2H_2$	$6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$0,533 \cdot 10^{-7}$
$C_3H_8 \rightarrow 3[C] + 4H_2$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$0,96 \cdot 10^{-7}$	$0,426 \cdot 10^{-7}$
$CO + H_2 \rightarrow [C] + H_2O$	$79 \cdot 10^{-7}$	$15,8 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$

Pe baza acestor rezultate, se ajunge la concluzia că reacţia de transfer superficial se face preponderent prin reacţia eterogenă a gazului de apă

$$CO + H_2 \rightarrow [C] + H_2O,$$

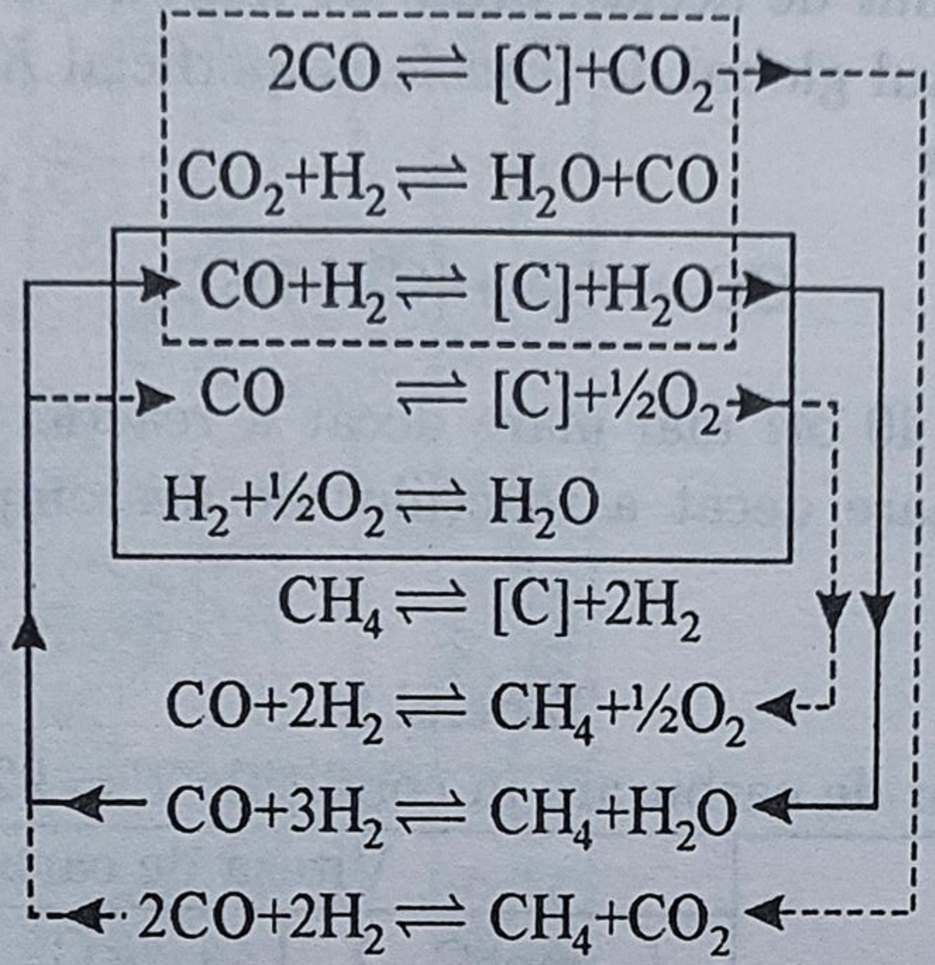
după următorul mecanism de "pompare" a carbonului:

a) în contact cu suprafeţele încălzitoarelor metalice din cuptor (a căror temperatură este cu minim 30°C mai mare decât a pieselor), hidrocarbura se disociază catalitic, cu formare de atomi de carbon care reacţionează cu vaporii de apă din atmosferă şi dau naştere amestecului de oxid de carbon şi hidrogen

$$H_2O + C \rightarrow CO + H_2;$$

b) amestecul $CO + H_2$ ajunge la suprafaţa pieselor, unde are loc reacţia de carburare $CO + H_2 \rightarrow [C] + H_2O$, prin care se regenerează vaporii de apă şi se fixează carbonul prin adsorbţia pe suprafaţa pieselor.

Acest mecanism este aplicabil la toate tipurile de atmosfere şi este o materializare a ideii că procesul de carburare poate fi privit ca un proces ciclic, în care reacţia de carburare cu $CO + H_2$ şi cele consecutive ei, legate de apariţia oxigenului şi refacerea vaporilor de apă joacă un rol preponderent, conform schemei următoare:



Reacţiile preponderente menţionate capătă un rol şi mai important în procedeul de carburare cu instilarea simultană de lichide organice oxigenate, în care atmosfera de carburare este formată aproape exclusiv din amestec de $CO + H_2$, cu conţinuturi ridicate în aceste componente.

În ceea ce priveşte metoda c) de determinare a valorii coeficientului de transfer superficial K (sau β), aceasta a fost elaborată de Wünnig şi se bazează pe folosirea de probe groase la care se determină profilul de carbon la diferite durate de timp de la începutul carburării.

Determinarea coeficientului K (sau β) se face, indirect, folosind tangenta la curba de profil de carbon în punctul iniţial (la $x = 0$) aşa cum se arată în schema din figura 15.

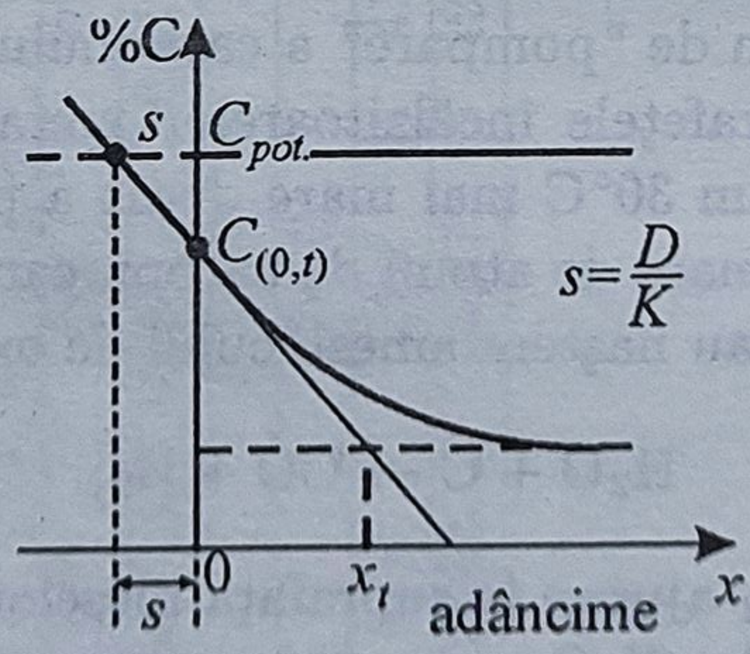


Figura 15. Determinarea coeficientului de transfer superficial β prin metoda Wünning. Schemă

Plecând de la egalitatea fluxurilor de carbon exterior şi interior la suprafaţa probei, respectiv

$$K\left(C_{pot.} - C_{(0,t)}\right) = D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = D \cdot \frac{C_{(0,t)} - C_{(0,0)}}{x_t}, \qquad (37)$$

se obţine relaţia pentru calculul lui K

$$K = \frac{D}{C_{pot.} - C_{(0,t)}} \cdot \frac{C_{(0,t)} - C_{(0,0)}}{x_t}, \tag{38}$$

în care D este coeficientul de difuzie al carbonului în austenită, iar x_t este abscisa punctului de intersecţie al tangentei la curba de profil de carbon (la $x = 0$), cu orizontala corespunzătoare conţinutului de carbon iniţial al oţelului. Prelungirea tangentei până la intersecţia cu orizontala corespunzătoare potenţialului de carbon, determină abscisa negativă s, a cărei mărime în valoare absolută este raportul D/K şi este considerată a fi egală cu grosimea stratului limită Nernst din faza gazoasă (stratul 2 din figura 11).

Metoda are dezavantajul că este laborioasă şi indirectă, necesitând cunoaşterea mărimilor $C_{pot.}$ şi D, prima calculată din măsurarea t_{H_2O}, $\%CO_2$ sau E, iar cea de a doua calculată într-un mod ce se va arăta în subcapitolul următor. În schimb, are avantajul că permite determinarea evoluţiei coeficientului K în timp. În toate cazurile în care a fost utilizată s-a constatat că valoarea coeficientului K este mare la începutul carburării izoterme şi că scade rapid în primele $5 \div 10$ minute, după care se stabilizează la o valoare relativ constantă.

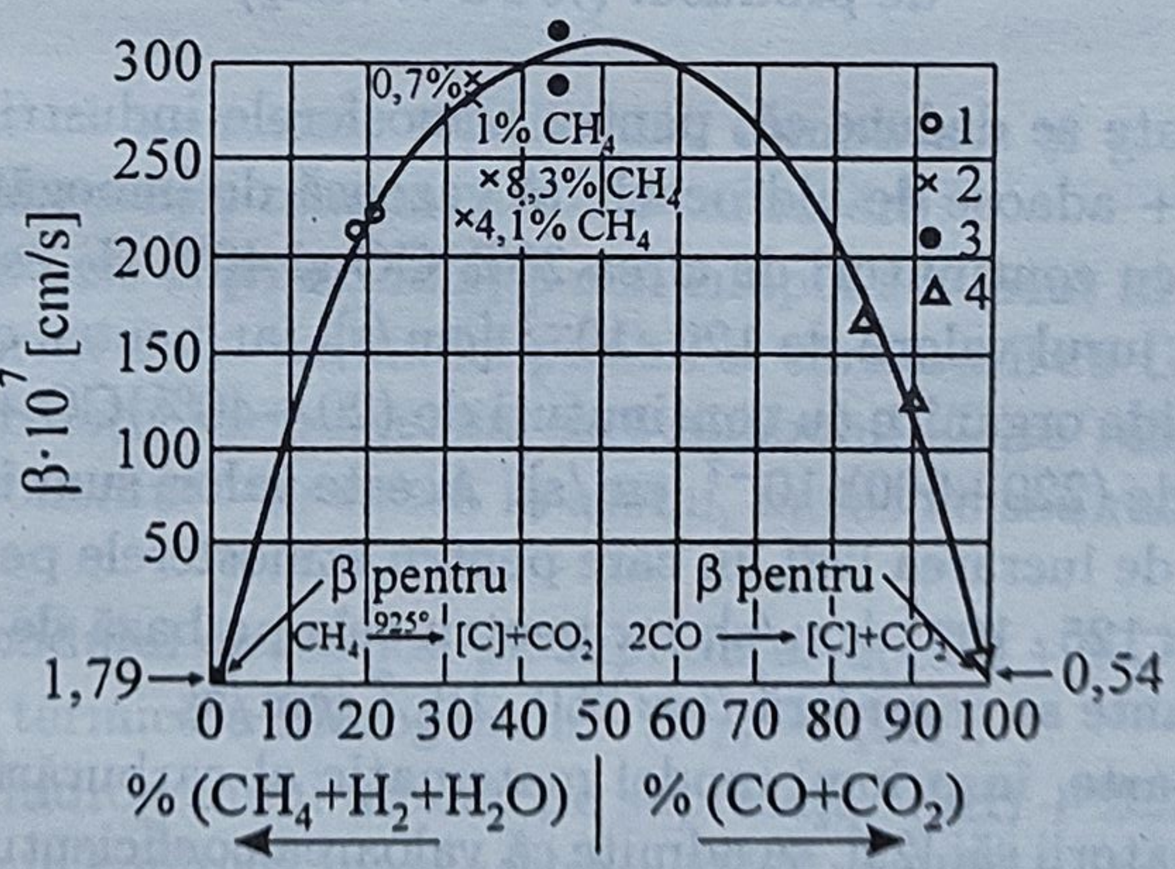
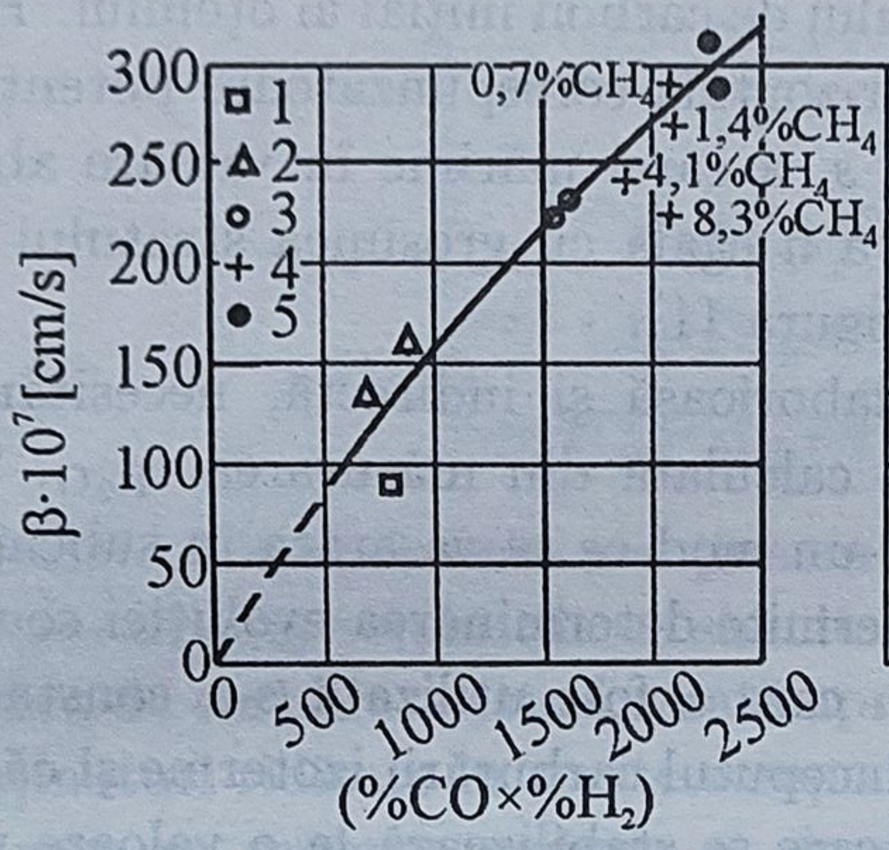


Figura 16. Coeficientul de transfer de carbon pentru sistemele $CO - CO_2$ şi $(H_2 - H_2O - CH_4)$ la 900°C. 1 - (Metanol+H_2)+ izopropanol; 2 - Metanol + acetat de etil; 3 - Gaz de generator ($C + H_2O$)+ acetonă; 4 - (Metanol +CO)+ acetat de etil

O problemă asociată coeficientului de transfer superficial este aceea a dependenţei sale de compoziţia atmosferei de carburare. Una dintre lucrările de referinţă consacrate acestei probleme este cea efectuată de Neumann şi Wyss [27]. Autorii au determinat coeficientul de transfer superficial β (K), în cazul

carburării la 900°C în şase tipuri de atmosfere, cu conţinuturi diferite de CO, H_2, CH_4 şi N_2, direct gazoase sau obţinute prin picurare de lichide organice şi au sistematizat rezultatele obţinute în diagrama din figura 16.

Prelucrarea rezultatelor în funcţie de compoziţia chimică de bază (%CO şi $\%H_2$) a atmosferelor cercetate, arată că coeficientul β creşte monoton cu produsul ($\%CO \times \%H_2$), ca în figura 17.



Nr.	Atmosferă carburare	CO [%]	H_2 [%]	CO×H_2
1	Endogaz	20	40	800
2	Metanol + CO + acetat de etil	84	11	924
3	Metanol + H_2 + izopropanol	20	78	1560
4	Metanol + acetat de etil	33	64	2112
5	Gaz de generator + acetonă	45	51	2295

Figura 17. Dependenţa coeficientului de transfer de carbon β de produsul ($\%CO \times \%H_2$)

Din aceste date se deduce că, pentru atmosferele industriale cu endogazul ca gaz purtător + adaose de hidrocarbură gazoasă de îmbogăţire (gaz natural, metan, propan) cu conţinuturi de circa 20% CO şi 40% H_2 este de aşteptat ca β să fie situat în jurul valorii de $120 \cdot 10^{-7}$ [cm/s], iar pentru cele obţinute prin instilarea de lichide organice cu conţinuturi de $(20 \div 40\%)CO + (80 \div 60\%)H_2$ să ajungă la valori de $(220 \div 300) \cdot 10^{-7}$ [cm/s]. Aceste valori sunt în concordanţă cu datele furnizate de lucrarea [28], în care pentru atmosferele pe bază de endogaz se consideră $\beta \approx 125 \cdot 10^{-7}$ [cm/s], iar pentru cele pe bază de metanol + N_2 + lichide carburizante se consideră $\beta \approx 250 \cdot 10^{-7}$ [cm/s].

Pe de altă parte, în primul model matematic al carburării, elaborat de R. Collin şi colaboratorii săi [29], se admite că valoarea coeficientului de transfer K nu depinde de compoziţia atmosferei, ci numai de temperatură, conform relaţiei exponenţiale

$$K = 0,00136 \cdot \exp\left(-\frac{11140}{RT}\right). \tag{39}$$

Aplicată la procesele de carburare industriale, care se desfăşoară la temperaturi de $880 \div 950$°C, această relaţie conduce la valori ale lui K cuprinse în intervalul $K = 109 \cdot 10^{-7} \div 143 \cdot 10^{-7}$ [cm/s], care -în conformitate cu diagrama Newmann-Wyss- corespund produsului $CO \cdot H_2 \approx 700$-900, caracteristic

atmosferelor de tip endo + gaz carburizator. De aici se poate deduce că modelul Collin este aplicabil cu rezultate bune pentru carburarea cu astfel de atmosfere, dar nu poate da astfel de rezultate şi pentru atmosferele obţinute prin instilare care au conţinuturi de CO şi H_2 mai mari, cu produsul $CO \cdot H_2$ de peste două ori mai mare.

În literatura de specialitate mai sunt şi alte lucrări în care se consideră că valoarea coeficientului $K(\beta)$ depinde şi de compoziţia atmosferei. Astfel, în lucrarea [30], se dau două relaţii pentru carburarea prin cele două reacţii la care participă oxidul de carbon:

– pentru reacţia $2CO \rightleftharpoons [C] + CO_2$

$$\beta = 184 \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^{-0,3} \cdot P_{CO_2} \times \exp\left(-\frac{22400}{T}\right); \tag{40}$$

– pentru reacţia $CO + H_2 \rightleftharpoons [C] + H_2O$

$$\beta = \frac{4,75 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{27150}{T}\right) \cdot P_{H_2O} \cdot P_{H_2}^{-0,5}}{1 + 5,6 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{12900}{T}\right) \cdot P_{H_2O} \cdot P_{H_2}^{-1}}. \tag{41}$$

Însă, este evident că asemenea relaţii sunt complicate şi greu de utilizat în practică şi chiar în modele matematice ale carburării.

O încercare de a se obţine o relaţie mai simplă s-a făcut în lucrarea [24], în care autorii au pornit de la un model posibil al carburării cu $CO + H_2$, compus din următoarele reacţii succesive, în care simbolul $\square$ se referă la un sit de adsorbţie, iar exponentul * se referă la atomi, molecule sau radicali (complecşi ionici) activaţi:

1) adsorbţia oxidului de carbon pe suprafaţă: $2(CO) + 2\square \rightarrow 2CO^*$;

2a) disocierea termică a hidrogenului: $(H_2) \rightarrow (2H)$;

2b) adsorbţia hidrogenului atomic pe suprafaţă: $(2H) + 2\square \rightarrow 2H^*$;

3) formarea unui complex ionic activat: $2CO^* + 2H^* \rightarrow 2(COH)^*$;

4) descompunerea complexului ionic, însoţită de reţinerea de atomi de carbon dizolvaţi în austenita de la suprafaţa piesei şi capabili de ulterioară difuzie în adâncime şi de desorbţia oxidului de carbon şi a hidrogenului şi eliberarea siturilor de adsorbţie: $2(COH)^* \rightarrow [C] + (CO) + (H_2O) + 2\square$;

5) reluarea ciclului prin refacerea amestecului de $CO + H_2$ prin reacţia eterogenă a gazului de apă: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$.

În ipoteza că pasul care controlează reacţia globală de transfer de carbon este reacţia (3), de formare a complexului activat $(COH)^*$, iar celelalte patru

reacţii sunt la echilibru, coeficientul global al reacţiei va fi dat de relaţia

$$K = K_0(1-\theta)^4 \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}}{a_{C_{ech}}}, \tag{42}$$

în care θ este fracţia de situri $\square$ ocupate de speciile adsorbite. În ipoteza simplificatoare că $\theta \ll 1$ (respectiv $\theta \to 0$) relaţia (42) are forma finală

$$K = K_0 \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}}{a_{C_{ech}}}, \tag{43}$$

cu K_0 constantă şi $a_{C_{ech}}$ activitatea carbonului din atmosferă (legată de potenţialul de carbon al atmosferei $C_{pot.}$ prin una dintre relaţiile din tabelul 5).

Autorii au verificat modelul presupus prin experienţe pe folii din oţelul aliat 18CD4S (0,19% C, 0,7% Cr, 0,65% Mn şi 0,25% Mo) şi au ajuns la o relaţie asemănătoare, respectiv

$$K = K_0 \frac{\left(P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}\right)^{0,89}}{a_{C_{ech}}}, \tag{44}$$

în care exponentul 0,89 (în loc de 1) arată că parametrul θ nu este chiar neglijabil sau că între reacţiile (3) şi (4) mai există un pas intermediar.

În ceea ce priveşte valorile concrete, din prelucrarea de către noi a datelor experimentale grafice, a rezultat relaţia

$$K = 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot \left[\frac{\left(P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}\right)^{0,89}}{a_{C_{ech}}}\right] \text{ [cm/s]}, \tag{45}$$

care conduce la $K \approx 40 \cdot 10^{-7} \div 310 \cdot 10^{-7}$ [cm/s], pentru $\frac{\left(P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}\right)}{a_{C_{ech}}} \approx$ $10^{-2} \div 10^{-1}$, valori care sunt de acelaşi ordin de mărime cu acelea din diagrama Neumann-Wyss.

5.3 Evaluarea coeficientului global de transfer superficial de carbon la atmosferele produse prin instilarea de lichide organice

Revenind la modelul fizic al zonei de contact de la suprafaţa interfazică austenită/gaz (figura 11), în care se arată şi variaţia concentraţiei componentelor gazoase în stratul limită Nernst, este de aşteptat ca, prin aducerea în acest strat a unor substanţe donatoare de carbon, să se accelereze eliminarea moleculelor de CO_2 şi H_2O şi -implicit- să se intensifice fixarea atomilor de carbon prin

adsorbţie. Din acest punct de vedere este de luat în consideraţie, în primul rând, capacitatea donatorului de carbon de a distruge moleculele de CO_2 şi H_2O prin reacţii specifice cu acestea.

Dacă luăm în consideraţie metanul şi propanul ca donatori gazoşi utilizaţi curent în procedeul clasic gaz suport (endogaz) + donator şi acetona, izopropanolul şi acetatul de etil ca donatori posibil de utilizat în procedeul cu instilare metanol + donator lichid, reacţiile de distrugere a CO_2 şi H_2O din stratul-limită Nernst sunt trecute în tabelul 9.

Dacă se ia în consideraţie numărul de molecule de $CO_2 + H_2O$ distruse de o moleculă de donator, cel mai eficient este propanul, urmat de cei trei donatori lichizi, pe ultimul loc situându-se metanul. Dar dacă se ia în consideraţie numărul de molecule de $CO + H_2$ rezultate, raportat la numărul total de molecule reactante, atunci ordinea devine acetat de etil → izopropanol → acetonă → propan → metan.

Acest criteriu, de evaluare a efectului primar al donatorilor de carbon, este mai important, deoarece creşterea sa este echivalentă cu o creştere a numărului de ciocniri intermoleculare, respectiv cu o creştere a presiunii locale în stratul limită Nernst. La rândul ei, creşterea de presiune este asociată cu o creştere a convecţiei, care micşorează bariera de $CO_2 + H_2O$, accelerând sensibil contactul şi schimbul cu atmosfera "liberă" din cuptor, având ca rezultat final creşterea coeficientului global de transfer superficial.

Pe de altă parte, descompunerea donatorilor de carbon în stratul limită poate să fie însoţită de apariţia de hidrogen atomic, ceea ce va conduce la accelerarea reacţiei de carburare $CO + H_2 \rightarrow [C] + H_2O$, la care participă şi oxidul de carbon rezultat din reacţiile de distrugere a CO_2 şi H_2O, cu păstrarea valorii factorului de "turbionare" (numărul de molecule de $CO + H_2$/numărul de molecule reactante).

O confirmare în plus a acţiunii simultane a oxidului de carbon şi a hidrogenului asupra transferului de carbon în oţeluri a fost făcută în lucrarea [31], referitoare la adsorbţia chimică a amestecurilor $CO + H_2$ pe suprafaţa fierului de mare puritate, în care autorii constată că la temperatura de 35°C adsorbţia CO pe fierul pur creşte când este prezent, simultan şi hidrogenul. În plus, la desorbţia acestor gaze s-a constatat că raportul $CO:H_2 = 1:1$ -la care produsul $CO \times H_2$ este maxim- are cea mai mare semnificaţie.

Din considerentele de mai sus, rezultă că de transferul de carbon sunt răspunzătoare atât oxidul de carbon, cât şi hidrogenul şi, de aceea, devine importantă influenţa factorului $CO \times H_2$ asupra coeficientului de transfer de carbon $K(\beta)$, dedusă de Neumann şi Wyss (figura 17) şi confirmată -indirect şi complicat- de Borgiani şi Marchi-Ricci (relaţia (45)).

Tabelul 9

Reacţii de distrugere a CO_2 şi H_2O din stratul-limită Nernst

Substanţă donatoare de C	Reacţia de distrugere a CO_2 şi H_2O	$\frac{\text{Nr. molecule } (CO_2 + H_2O)}{\text{Nr. molecule donatoare}}$	$\frac{\text{Nr. molecule } (CO + H_2)}{\text{Nr. molecule reactante}}$
Metan	$2CH_4 + CO_2 + H_2O \rightarrow 3CO + 5H_2$	$\frac{2}{2} = 1$	$\frac{8}{4} = 2,00$
Propan	$C_3H_8 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow 4CO + 6H_2$	$\frac{3}{1} = 3$	$\frac{10}{4} = 2,50$
Acetonă	$C_3H_5OH + CO_2 + H_2O \rightarrow 4CO + 4H_2$	$\frac{2}{1} = 2$	$\frac{8}{3} = 2,67$
Izopropanol	$C_3H_7OH + CO_2 + H_2O \rightarrow 4CO + 5H_2$	$\frac{2}{1} = 2$	$\frac{9}{3} = 3,00$
Acetat de etil	$CH_3COOC_2H_5 + CO_2 + H_2O \rightarrow 5CO + 5H_2$	$\frac{2}{1} = 2$	$\frac{10}{3} = 3,33$

Pentru o evaluare cantitativă a dependedenţei coeficientului $K(\beta)$ de produsul $CO \times H_2$, se poate pleca de la curba Neumann-Wyss (figura 17), care sugerează o dependenţă exponenţială de tipul $y = ax^b$. Prelucrarea datelor ne-a condus la relaţia

$$\beta_{900} = 5 \cdot 10^{-8} \, (CO \cdot H_2)^{0,83} \, , \tag{46}$$

care dă rezultate concordante cu cele experimentale la $800 \leq CO \cdot H_2 \leq 2400$.

Relaţia (46) se referă la valoarea coeficientului β la temperatura de 900°C. Pentru a introduce şi influenţa temperaturii, se poate utiliza relaţia (39) din modelul matematic Collin, sub forma $\beta = \beta_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, în care trebuie precizate valorile factorului preexponenţial β_0 şi a energiei de activare Q. Vom utiliza, în acest scop, datele din modelul Collin şi din lucrarea lui Kaczala şi colaboratorii săi (tabelul 10).

Tabelul 10

Date referitoare la calculul coeficientului β

Caracteristica	Valoarea caracteristicii la oţelul				
	Nedefinit	20MC5	16MC5	18CD4	16NC6
β_0 [cm/s]	0,00136	0,0057	0,0070	0,0113	0,0190
Q [cal/mol]	11140	17600	18300	19100	20900
Sursa bibliografică	[29]	[25]			

Utilizarea datelor este complicată de faptul că β depinde -simultan- de β_0 (cu care creşte) şi de Q (cu care scade), ceea ce face ca la oţeluri diferite să se ajungă la valori apropiate ale lui β, aşa cum se poate constata din tabelul 11 pentru valoarea coeficientului β, calculată cu datele din tabelul 8 şi cu relaţiile (46) şi (45), aceasta din urmă în ipoteza carburării la $C_{pot.} \approx C_{sat.}$, respectiv cu $a_{C_{ech}} = 1$.

Tabelul 11

Valoarea coeficientului β după diferiţi autori

Sursa bibliografică	Oţel	$\beta_{900} \cdot 10^7$ [cm/s]	Atmosferă		$\beta_{900°} \cdot 10^7$ (46)	$\beta_{927°} \cdot 10^7$ (45)
			% CO	% H_2		
[29], [27], [24]	Nedefinit	118	20	40	128	60,5
[25]	20MC5	31	21	31	108	52,6
	16MC5	29				
	18CD4	33				
	16NC6	26				

Analiza datelor din tabelul 11 arată că valorile coeficientului β calculate după modelul Collin şi datele Neumann-Wyss sunt foarte apropiate ($118 \cdot 10^{-7}$,

respectiv $128 \cdot 10^{-7}$ [cm/s]), cele calculate după Kaczala ş. a. [25] sunt de circa patru ori mai mici, iar cele calculate după Borgiani [24] de circa două ori mai mici. Aceste discordanţe se explică, în primul caz prin faptul că autorii au considerat că β nu este influenţat de compoziţia atmosferei, iar în al doilea caz prin imprecizia introdusă de ipoteza $a_{C_{ech}} = 1$ şi -poate- şi prin faptul că relaţia (45) a fost dedusă pe baza unor experimente efectuate cu o atmosferă sintetică, cu compoziţia ($8\%CO + 8\%H_2 + 4\%CH_4 + 80\%N_2$), mai săracă în CO şi H_2 decât atmosfera endo+donator.

Întrucât în majoritatea lucrărilor de specialitate, referitoare la carburarea cu endo+donator, pentru β se adoptă valoarea $130 \cdot 10^{-7}$ [cm/s], la $T_{carb.} = 880 \div 930°C$, este logic să admitem că energia de activare adoptată de Collin este cea mai probabilă, astfel încât expresia pentru β_{900} este:

$$\beta_{900} = \beta_0 \exp\left(-\frac{11140}{1,98(900+273)}\right) = 0,00826\beta_0 \qquad (47)$$

şi, folosind şi relaţia (46) pentru endo+donator:

$$\beta_{900} = 5 \cdot 10^{-8}(CO \cdot H_2)^{0,83}, \qquad (48)$$

se obţine dependenţa lui β_0 de produsul $CO \cdot H_2$:

$$\beta_0 = 6,05 \cdot 10^{-6}(CO \cdot H_2)^{0,83} \qquad (49)$$

şi, în final, expresia cea mai generală pentru β:

$$\beta = 6,05 \cdot 10^{-6}(CO \cdot H_2)^{0,83} \times \exp\left(-\frac{5626}{T}\right), \qquad (50)$$

cu CO şi H_2 în [%], T în [K] şi β în [cm/s].

Cu precizările rezultate din analiza anterioară, în continuare vom prezenta valorile coeficientului β pentru atmosferele produse prin instilare de donatori de carbon sub formă de lichide organice oxigenate, comparativ cu atmosferele clasice endogaz+donator gazos.

În efectuarea acestei analize, s-au folosit relaţiile (50) -dedusă din datele lui Collin şi Neumann-Wyss- şi (45) -dedusă din datele lui Borgiani-, aplicate în condiţiile carburării la 930°C. Rezultatele acestor calcule sunt centralizate în tabelul 12.

Din tabelul 12, rezultă că ambele relaţii dau valori ale lui β comparabile şi foarte mari pentru relaţiile de destrucţie ale CO_2 şi H_2O în stratul limită, în cazul utilizării donatorilor de carbon lichizi folosiţi în procedeul de instilare.

Tabelul 12

Valorile coeficientului global de transfer β_{930}, calculate cu relaţiile (50) şi (45)

Tip atmosferă		P_{CO}	P_{H_2}	$P_{CO}^2 P_{H_2}$	$CO \cdot H_2$	$\beta_{930} \cdot 10^7$ [cm/s]		$\frac{\beta(50)}{\beta(45)}$
						(45)*)	(50)	
Endogaz + donator gazos [29]		0,2	0,4	0,016	800	60,5	14,3	2,36
Endogaz + propan [25]		0,21	0,31	0,01367	651	52,6	120	2,28
Acetonă	Reacţii cu $CO_2 + H_2O$ în stratul limită	0,5	0,5	0,125	2500	377	367	0,97
	Reacţia de carburare pură	0,25	0,75	0,0468	1875	157	289	1,84
Izopropanol	Reacţii cu $CO_2 + H_2O$ în stratul limită	0,45	0,55	0,1114	2475	340	364	1,07
	Reacţia de carburare pură	0,20	0,80	0,032	1600	112	254	2,27
Acetat de etil	Reacţii cu $CO_2 + H_2O$ în stratul limită	0,5	0,5	0,125	2500	377	367	0,97
	Reacţia de carburare pură	0,33	0,67	0,0729	2211	233	332	1,42

*) Carburare la saturaţie, cu $a_{C_{ech}} = 1$

În schimb, în cazul reacţiilor de carburare pură ale aceloraşi donatori, valorile lui β sunt mai mici, aşa cum rezultă din datele de mai jos:

Donator lichid	Acetonă	Izopropanol	Acetat de etil
$r = \frac{\beta_{\text{reactie de carburare pura}}}{\beta_{\text{reactie destructie } CO_2+H_2O}}$	0,416	0,329	0,618

De asemenea, se constată că, în cazul reacţiilor de carburare pură, valorile pentru β, obţinute cu relaţia (50), sunt de 1,4 până la 2,3 ori mai mari decât acelea obţinute cu relaţia (45), acest ultim raport fiind valabil şi în cazul carburării clasice cu endogaz + donator gazos.

În concluzie, la această analiză a modului de evaluare a coeficientului de transfer β (K), apreciem că este aplicabilă relaţia (50), dedusă din prelucrarea datelor din lucrarea lui Neumann şi Wyss [27] .

5.4 Capacitatea de carburare a atmosferelor produse prin instilarea de lichide organice

Capacitatea de carburare a unei atmosfere este disponibilitatea acesteia de a ceda carbon pieselor supuse carburării, atât prin reacţia globală de transfer superficial, cât şi prin difuzia ulterioară în adâncime. Ca urmare, la orice atmosferă se disting două tipuri de capacităţi de carburare:

a) *capacitatea de carburare primară*, măsurată prin cantitatea de carbon cedată de unitatea de volum de atmosferă (g C/m^3 atmosferă) pentru a asigura un potenţial de carbon prestabilit. Ca mărime de bază s-ar putea folosi potenţialul de carbon la saturaţie ($C_{pot.} = C_{sat.}$), dar cum acesta depinde de temperatură, dar şi de factorul de aliere al oţelului, s-a convenit să se ia ca mărime de bază $C_{pot.}$ = 1% C (situat, totdeauna, sub $C_{sat.}$ la temperaturile uzuale de carburare).

b) *capacitatea de carburare secundară*, măsurată prin cantitatea de carbon cedată de unitatea de volum de atmosferă pentru a menţine potenţialul de carbon în limitele $\pm 0,1\%$ şi a asigura transferul prin difuzie în adâncime. Ca mărime de bază se foloseşte masa de carbon eliberată la scăderea potenţialului de carbon de la 1% C la 0,9% C.

Capacitatea de carburare primară este asigurată de prezenţa în atmosferă a oxidului de carbon şi/sau a metanului, care cedează carbon prin reacţiile de descompunere sau eterogene specifice. Dacă aceste reacţii au loc complet la o temperatură dată, cantitatea de carbon disponibilizată are valorile din figura 18(a), din care rezultă că metanul disponibilizează o cantitate foarte mare de carbon, care creşte puţin la creşterea temperaturii (de la 513 g/m^3 CH_4 la 800°C, la 532,7 g/m^3 CH_4 la 1100°C).

In schimb, oxidul de carbon disponibilizează o cantitate mult mai mică de carbon, aceasta scăzând rapid cu creşterea temperaturii, atât în cazul reacţiei directe de disociere simplă, cât şi în cazul reacţiei eterogene a gazului de apă.

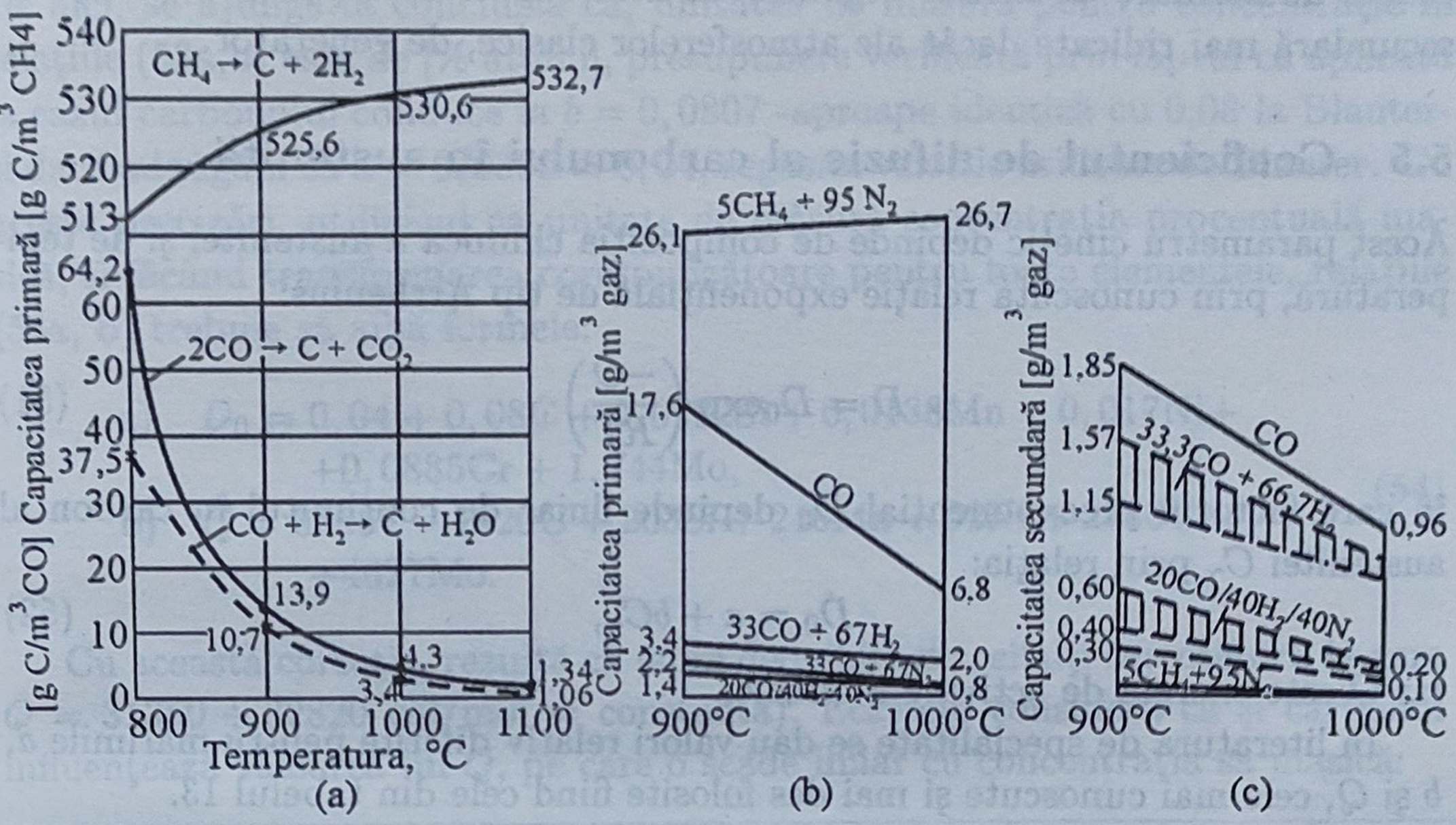


Figura 18. Capacitatea primară a metanului şi oxidului de carbon (a), după [32], şi capacitatea primară (b) şi secundară (c) a unor atmosfere de carburare uzule, după [12]

Capacitatea de carburare primară foarte mare a metanului are o influenţă negativă asupra desfăşurării procesului de carburare, deoarece carbonul atomic activ se acumulează rapid în microstratul duplex, dintre stratul limită Nernst al metanului şi stratul superficial al austenitei solide, ceea ce favorizează recombinarea atomilor activi de carbon în carbon molecular solid, sub formă de funingine sau de cocs.

De aici rezultă necesitatea diluării avansate a metanului cu hidrogen sau cu azot, în aşa fel încât capacitatea primară de carburare să fie coborâtă până la dispariţia riscului de formare a funingine. Chiar şi în acest caz, capacitatea primară a metanului se menţine la valori superioare aceleia a oxidului de carbon, mai ales la temperaturile uzuale de carburare, de 920°-930°C, aşa cum rezultă din figura 18(b).

O capacitate primară redusă -dar suficientă pentru transferul de carbon superficial- au amestecurile de $CO + H_2$ (tipice pentru procedeul de instilare de lichide organice), $CO + N_2$ şi $CO + H_2 + N_2$ (tipice pentru procedeul clasic endo+gaz carburant), cu un uşor avantaj pentru $CO + H_2$.

În ceea ce priveşte capacitatea secundară, valorile cele mai mari le are oxidul

de carbon, urmat de amestecurile ($33,3\%CO+66,7\%H_2$), ($20CO+40H_2+40N_2$) şi ($5CH_4+95N_2$), aşa cum rezultă din figura 18c.

Din datele prezentate, putem conchide că atmosferele obţinute prin procedeul de instilare de lichide organice au atât capacitatea primară, cât şi cea secundară mai ridicate decât ale atmosferelor clasice, de generator.

5.5 Coeficientul de difuzie al carbonului în austenită

Acest parametru cinetic depinde de compoziţia chimică a austenitei şi de temperatură, prin cunoscuta relaţie exponenţială de tip Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right), \tag{51}$$

în care factorul preexponenţial D_0 depinde liniar de conţinutul în carbon al austenitei C_γ prin relaţia:

$$D_0 = a + bC_\gamma, \tag{52}$$

iar Q este energia de activare a difuziei.

În literatura de specialitate se dau valori relativ diferite pentru mărimile a, b şi Q, cele mai cunoscute şi mai des folosite fiind cele din tabelul 13.

Tabelul 13

Valori ale mărimilor a, b şi Q din relaţiile (51) şi (52)

Sursa bibliografică	Mehl-Wells [29]	Blanter [30]	Smithells [33]	Eckstein [34]*	Wünning [35]*
a	0,07	0,04	0,104	0,04	0,102
b	0,06	0,08	–	0,08	0,10
Q [cal/mol]	32000	31350	32400	36667	32820
*Valori deduse din prelucrarea datelor autorilor menţionaţi					

În lucrarea [34], atât D_0, cât şi Q sunt exprimate prin relaţii de aditivitate în care -în afară de influenţa carbonului- se iau în consideraţie şi influenţele elementelor de aliere, respectiv:

$$\begin{aligned} \text{a)}\quad D_0 &= 0,0399 + 0,3738C + 0,0162Ni + 0,014Mn + 0,095Cr + \\ &\quad +0,1026Mo + 0,044Si, \\ \text{b)}\quad Q &= 36667 - 8862C - 88Ni + 250Mn + 2950Cr + 2722Mo + \\ &\quad +406Si, \end{aligned} \tag{53}$$

dar nu se menţionează unitatea de măsură pentru concentraţiile de carbon şi elemente de aliere din austenită. Dacă acestea ar fi conţinuturi procentuale

masice şi am lua în consideraţie numai carbonul, se ajunge la valori care sunt de peste 3 ori mai mari decât acelea care rezultă din aplicarea relaţiilor lui Mehl-Wells şi Blanter (de exemplu $D_{0_{1\%C}} = 0,414$ faţă de 0,13 respectiv 0,12). De aici, se ajunge la concluzia că, unitatea de măsură pentru concentraţie în relaţiile (53a,b) este de [% atomi], presupunere verificată prin faptul că aplicată la cazul carbonului conduce la $b = 0,0807$ -aproape identică cu 0,08 la Blanter- şi dacă adăugăm că $a = 0,0399 \approx 0,04$, regăsim valorile utilizate de Blanter. Cu aceste precizări, utilizând ca unitate de măsură concentraţia procentuală masică, şi făcând transformarea corespunzătoare pentru toate elementele, relaţiile (53a, b) trebuie să aibă formele:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & D_0 = 0,04 + 0,08\text{C} + 0,0222\text{Si} + 0,0138\text{Mn} + 0,017\text{Ni} + \\ & +0,0885\text{Cr} + 1,744\text{Mo}, \\ \text{b)} \quad & Q = 36667 - 1920\text{C} + 203\text{Si} + 246\text{Mn} - 92\text{Ni} + 2750\text{Cr} + \\ & +4627\text{Mo}. \end{aligned} \tag{54}$$

Cu această corecţie, rezultă că (spre deosebire de ceilalţi cercetători, la care $Q = 31350 \div 32820$ cal/mol = constantă), Eckstein consideră că şi carbonul influenţează valoarea lui Q, pe care o scade liniar cu concentraţia sa masică:

$\%\text{C}_{\text{masic}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4
$Q = 36667 - 1920\text{C}$	36667	36283	35899	35515	35131	34747	34363

Valorile obţinute cu relaţia Eckstein sunt supraevaluate pentru Q, ceea ce se reflectă în valori mult subevaluate pentru coeficientul de difuzie D, aşa cum se constată din figura 19.

Din figura 19, rezultă că relaţiile Mehl şi Wünning dau valori apropiate pentru D, dar nu iau în seamă influenţa elementelor de aliere, care a fost confirmată şi în lucrarea lui Kaczala şi colaboratorii [25] pentru patru oţeluri aliate:

oţel aliat	20MC5	16MC5	18CD4	16NC6
D_0 [cm^2/s]	0,60	1,00	2,07	7,92
Q [cal/mol]	35400	36600	38100	41800

Din datele de mai sus, se constată că atât coeficientul preexponenţial D_0, cât şi energia de activare Q, sunt mai mari decât cele utilizate de Mehl şi Wünning şi cum D_0 măreşte, iar Q micşorează valoarea lui D din relaţia (51), valorile finale pentru D se pot apropia de acelea ale lui Mehl şi Wünning.

O soluţie de compromis între relaţiile Mehl, Wünning şi Eckstein o reprezintă medierea valorilor pentru D_0 şi Q din relaţiile Mehl şi Wünning şi corectarea valorii lui D_0 cu luarea în consideraţie a relaţiei de aditivitate a lui Eckstein, ceea ce va conduce la relaţiile finale pentru D_0 şi Q:

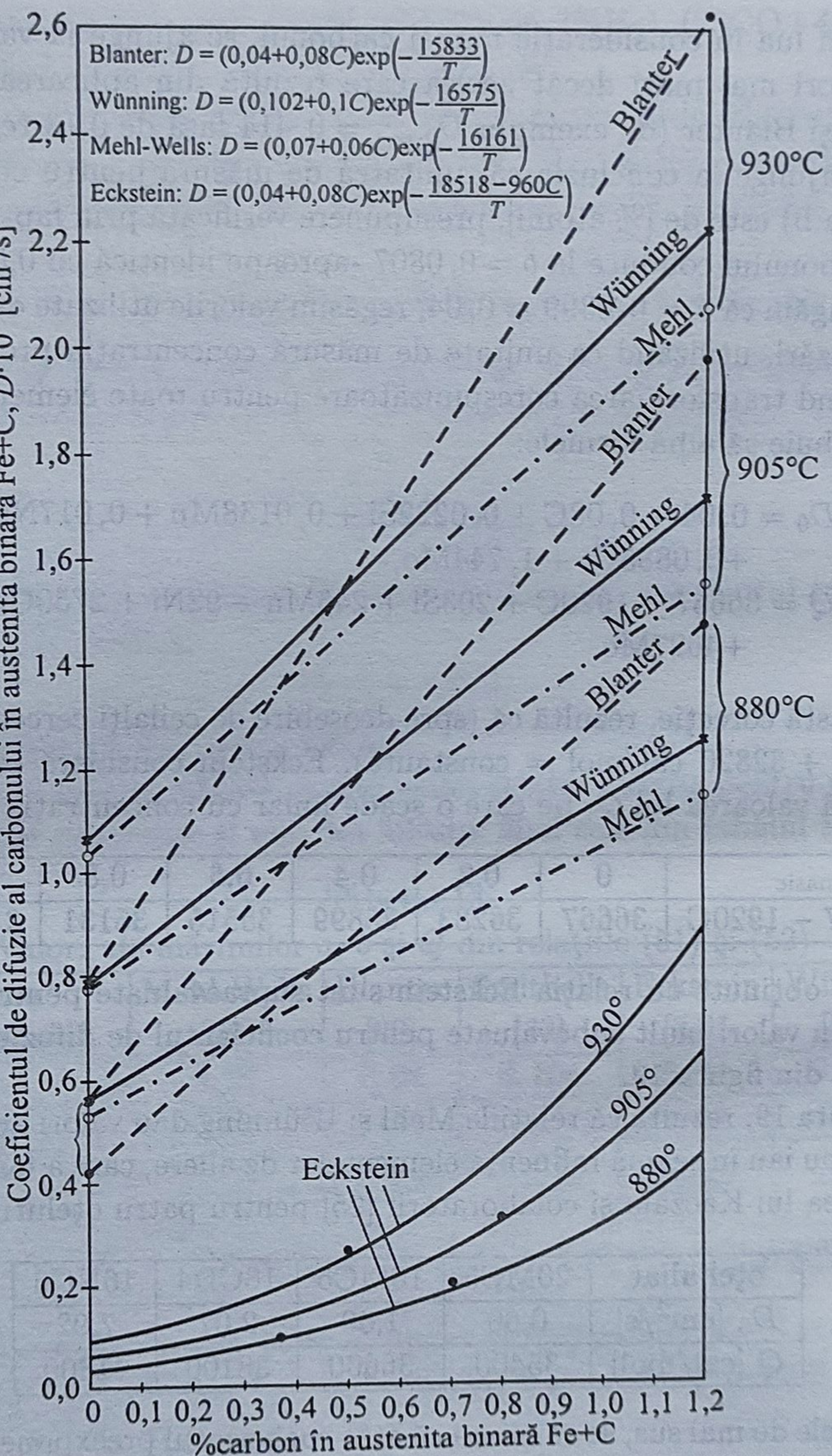


Figura 19. Variaţia coeficientului de difuzie al carbonului în austenita binară Fe-C cu concentraţia de carbon şi temperatura

$$\begin{aligned} &\text{a)}\quad D_0 = 0,08 + 0,085\mathrm{C} + 0,0222\mathrm{Si} + 0,0138\mathrm{Mn} + 0,017\mathrm{Ni} \\ &\qquad\qquad +0,0885\mathrm{Cr} + 1,744\mathrm{Mo}, \\ &\text{b)}\quad Q = 32410\ [\mathrm{cal/mol}], \end{aligned} \tag{55}$$

valorile lui D_0 şi Q urmând a fi introduse în relaţia (51).

6 Carburarea prin instalarea de metanol şi lichid donator de carbon (cement)

6.1 Caracteristicile şi modalităţile de instilare ale metanolului

Metanolul este singurul lichid organic oxigenat capabil să producă prin disociere termică, la temperaturile uzuale de carburare, o atmosferă slab carburantă sau necarburantă, care joacă rolul de gaz suport.

Metanolul, cu formula CH_3OH, este un alcool alifatic simplu, cu raportul C : O = 1 : 1, uşor de produs industrial cu cheltuieli reduse, fiind utilizat pe scară largă ca solvent sau ca reactiv în sinteze chimice importante, cum sunt acelea de obţinere a formaldehidei şi formamidei.

În condiţii normale. metanolul este un lichid cu densitatea $\rho_{20} = 0,79$ kg/l, cu temperatura de fierbere de 65°C şi cu puterea calorifică de 3,95 Kcal/l.

Metanolul lichid este o rezervă foarte concentrată de gaz, deoarece poate produce, prin cracare. o cantitate de 1,66 m^3 gaz/l. Sub acest aspect, este uşor de stocat şi de manipulat, iar instilarea sa în cuptoarele industriale de tratamente termice şi termochimice nu prezintă dificultăţi deosebite.

Datorită raportului C : O unitar, metanolul este singurul lichid organic oxigenat care se disociază termic fără a produce o cantitate mare de funingine.

Reacţiile de disociere termică a metanolului sunt relativ complicate, probabilitatea de desfăşurare a lor fiind determinată de temperatură, în funcţie de energia liberă de reacţie, pe baza căreia Richardson a trasat diagrama de disociere necatalitică a metanolului (figura 20).

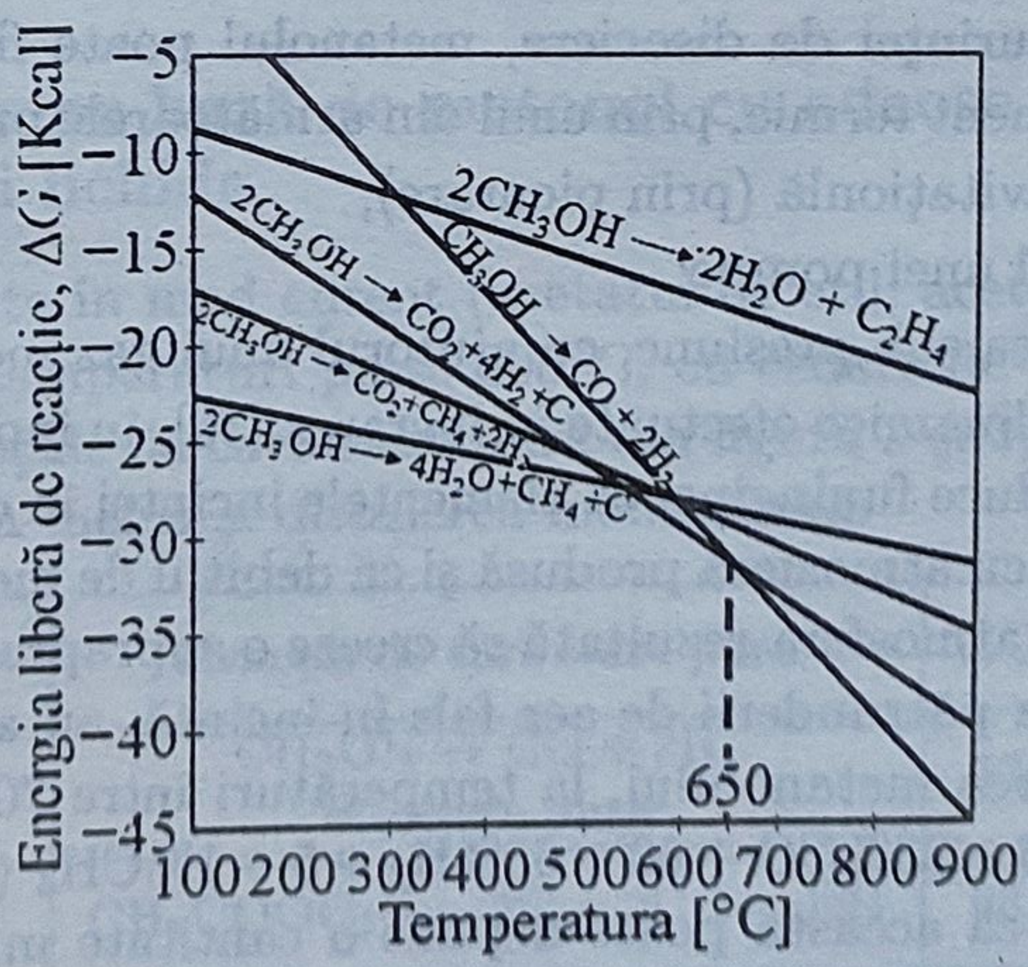


Figura 20. Diagrama de disociere termică necatalitică a metanolului (după Richardson) [36]

Reacţia de disociere pură $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$ poate să se desfăşoare necatalitic la temperaturi mai mari de 650°C (practic, peste 750°C, din motive de securitate, pentru a se evita autoaprinderea şi pericolul de explozie). Această reacţie este endotermă ($Q = 238,6$ KJ/mol) şi se desfăşoară cu viteze mari în generatori sau în cuptoare de tratament termic la temperaturi peste 900°C, dar poate fi produsă şi la temperaturi mai scăzute, cu condiţia de a se folosi un catalizator adecvat. Astfel, prin utilizarea cromatului de zinc ($ZnCrO_4$) drept catalizator, gradul de disociere catalitică creşte rapid chiar la temperaturi scăzute şi poate atinge 99% de la circa 200°C (figura 21, în care $\alpha = \frac{\text{numărul de molecule disociate}}{\text{numărul total molecule}} \cdot 100 = \frac{n_{CO}}{n_{CO} + n_{CH_3OH}} \cdot 100$, deoarece fiecare moleculă de metanol disociată dă naştere unei molecule de oxid de carbon).

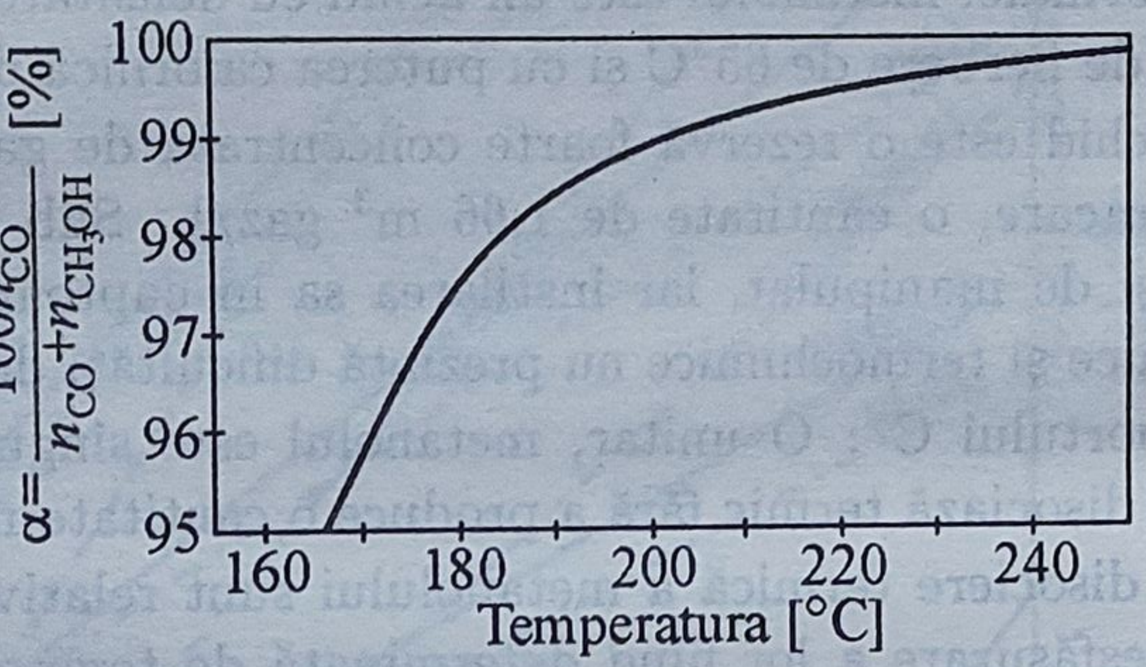


Figura 21. Dependenţa gradului de disociere catalitică a metanolului de temperatură (după Mauras) [36]

Ca urmare a uşurinţei de disociere, metanolul poate fi introdus direct în cuptoarele de tratament termic, prin unul din următoarele procedee de instilare:

a) pe cale gravitaţionlă (prin picurare);

b) cu ajutorul unei pompe;

c) prin punerea sub presiune, cu ajutorul unui gaz inert.

Calculele termodinamice efectuate în lucrarea [36], în ipotezele că disocierea metanolului nu produce funingine, că elementele incintei în care are loc disocierea nu reacţionează cu atmosfera produsă şi că debitul de metanol este suficient de ridicat pentru ca atmosfera rezultată să creeze o suprapresiune minimă necesară pentru evitarea pătrunderii de aer fals în incintă, au arătat că atmosfera obţinută prin cracarea metanolului, la temperaturi între 700°C şi 950°C, este formată din circa $23 \div 33\%CO + 60 \div 65\%H_2 + 5 \div 1\%CH_4$ (+ conţinuturi mici de CO_2 şi H_2O) şi că aceasta poate depune o cantitate mică de funingine la 700°C, dar care scade rapid cu creşterea temperaturii şi nu se mai depune peste 946°C.

Întrucât compoziţia atmosferei se apropie de aceea a gazului-suport din procedeul clasic cu generator, producătorii de azot au imaginat un sistem prin care în cuptorul de tratament termic se introduc trei gaze diferite, respectiv:

$$\begin{array}{ccccc} \text{gaz oxigenat} & + & \text{donator de carbon} & + & \text{gaz neutru diluant} \\ (\text{aer}, CO_2) & & (\text{hidrocarbură}) & & (\text{azot}) \end{array}$$

cu scopul de a se obţine o atmosferă carburantă cu compoziţia de bază:

$$(2 \div 6)\%CO + (8 \div 12)\%H_2 + (80 \div 85)\%N_2 + (CO_2 + H_2O).$$

Încercările efectuate în această direcţie au fost părăsite din cauza unor dezavantaje constatate, precum: viteză de carburare redusă, carburare neuniformă, control dificil al potenţialului de carbon, prin toate metodele uzuale (t_{H_2O}, CO_2 şi E).

Ulterior au fost luate în consideraţie alte variante:

I) *Crearea în cuptor a unui gaz-suport asemănător endogazului*, dintr-un amestec metanol +azot, pe baza reacţiei:

$$CH_3OH + 2N_2 \rightarrow (CO + 2H_2) + 2N_2. \qquad (56)$$

II) *Instilarea de metanol pur* (pentru a obţine un gaz suport cu raportul $CO : H_2 = 1 : 2$) şi -simultan-*de izopropanol, acetat de etil sau acetonă*, ale căror reacţii de piroliză produc un amestec de $CO + H_2$, capabil să cedeze carbonul necesar carburării. Dintre aceste variante, mai viabilă s-a dovedit varianta II, deoarece adaosurile de azot din varianta I înrăutăţesc reglabilitatea atmosferelor, în special prin t_{H_2O} şi CO_2.

6.2 Atmosfere pe bază de metanol cu adaose de cementuri lichide

Cementurile folosite în mod curent (acetatul de etil, acetona şi izopropanolul) se descompun la temperaturi peste 800°C, cu cedare de carbon şi formare de $CO+H_2$ după reacţiile de carburare pură din figura 2 şi 3, reluate în tabelul de mai jos, în care s-a inclus şi disocierea metanolului:

Nr.	Lichid organic	Reacţia de carburare pură	%CO	$\%H_2$	$CO \cdot H_2$
1	Metanol	$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$ disociere pură	33,3	66,7	2221
2	Acetat de etil	$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow 2C + 2CO + 4H_2$	33,3	66,7	2221
3	Acetonă	$CH_3COCH_3 \rightarrow 2C + CO + 3H_2$	25	75	1875
4	Izopropanol	$C_2H_5OH \rightarrow 2C + CO + 4H_2$	20	80	1600

Din acest tabel se constată că, adaosul de acetat de etil nu modifică compoziţia atmosferei produsă de disocierea metanolului, păstrând şi produsul $CO \cdot H_2$, ca şi valorile mărimilor de reglaj al potenţialului de carbon (figura 22).

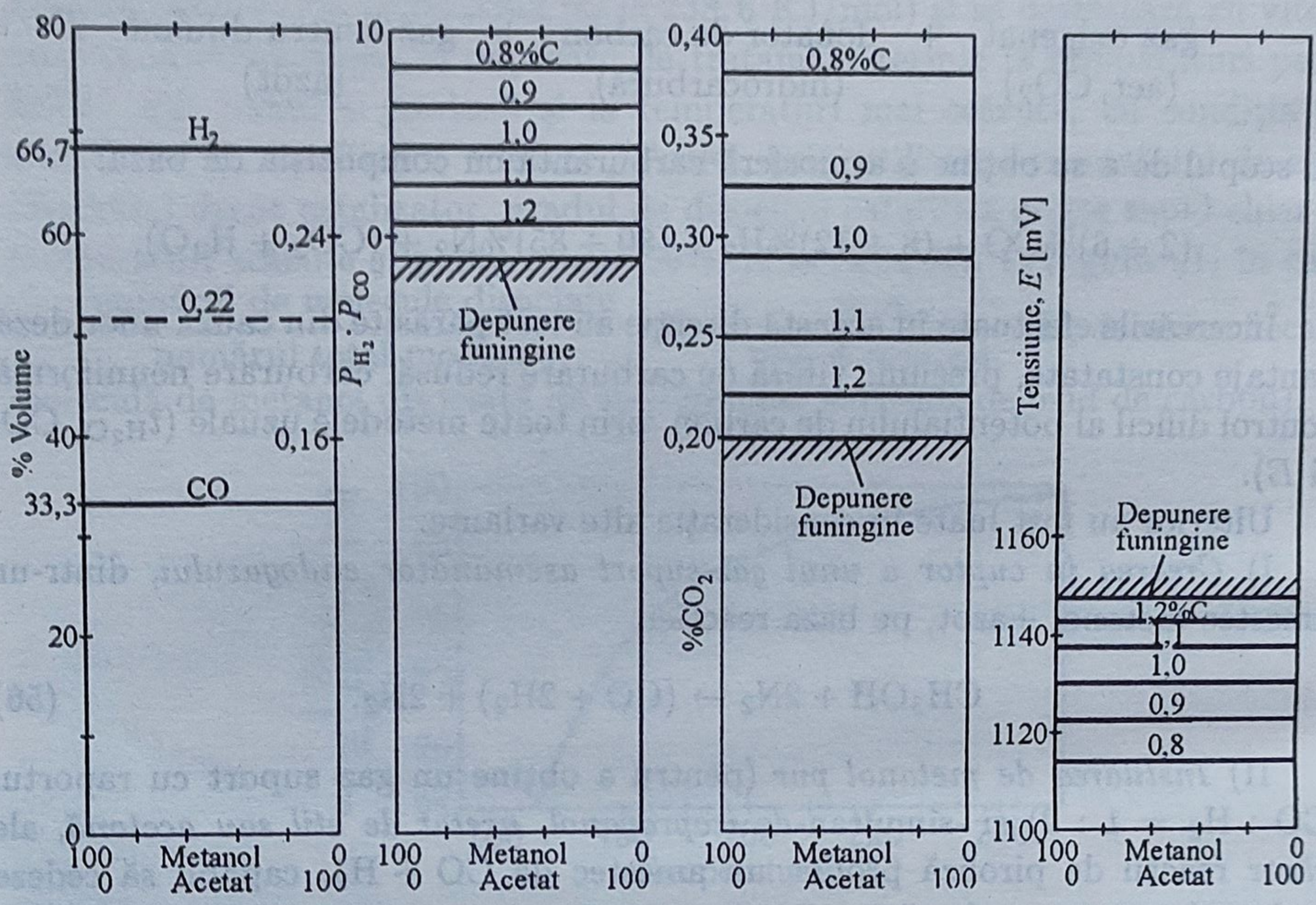


Figura 22. Influenţa adaosurilor de acetat de etil la metanol, asupra compoziţiei atmosferei şi a mărimilor de reglare a potenţialului de carbon la $T = 925°C$ [37]

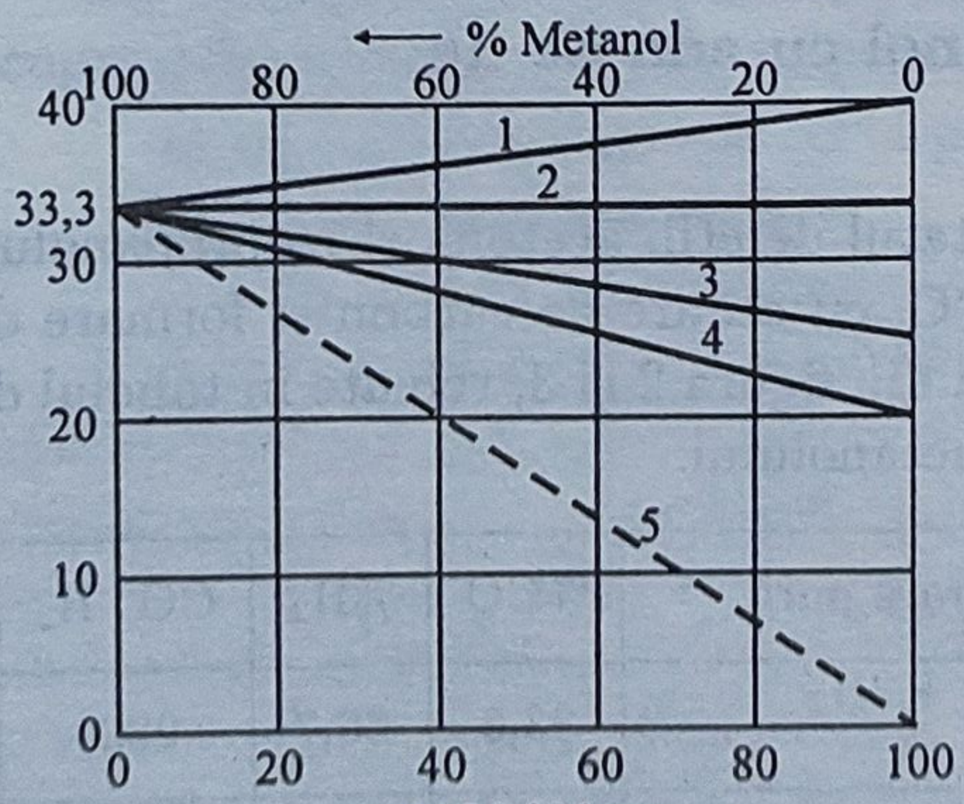


Figura 23. Influenţa adaosurilor de lichid-cement asupra conţinutului de CO din atmosfera de carburare cu instilare de metanol + cement 1-Acetat de metil; 2-Acetat de etil sau amestec de acetat de metil şi acetonă în părţi egale; 3-Acetonă; 4-Izopropanol; 5-Propan gazos

Atmosfera metanol/acetat îşi manifestă calităţile menţionate numai în condiţiile alegerii corecte a raportului metanol : acetat, în corelaţie cu raportul

dintre volumul incintei de carburare şi suprafaţa metalică a şarjei supuse carburării, aşa cum se va arăta în continuare la analiza consumului de gaz donator de carbon.

La utilizarea atmosferelor metanol/acetonă şi metanol/izopropanol creşterea adaosurilor de gaz donator de carbon modifică compoziţia atmosferei-suport produsă de metanol, în sensul scăderii conţinutului de oxid de carbon (fig. 23).

Efectul este mai mare la izopropanol şi mai mic la acetonă şi se manifestă prin reglabilitatea mai redusă prin CO_2, dar satisfăcătoare prin t_{H_2O} şi foarte bună prin controlul cu sonda de oxigen, aşa cum rezultă din figura 24.

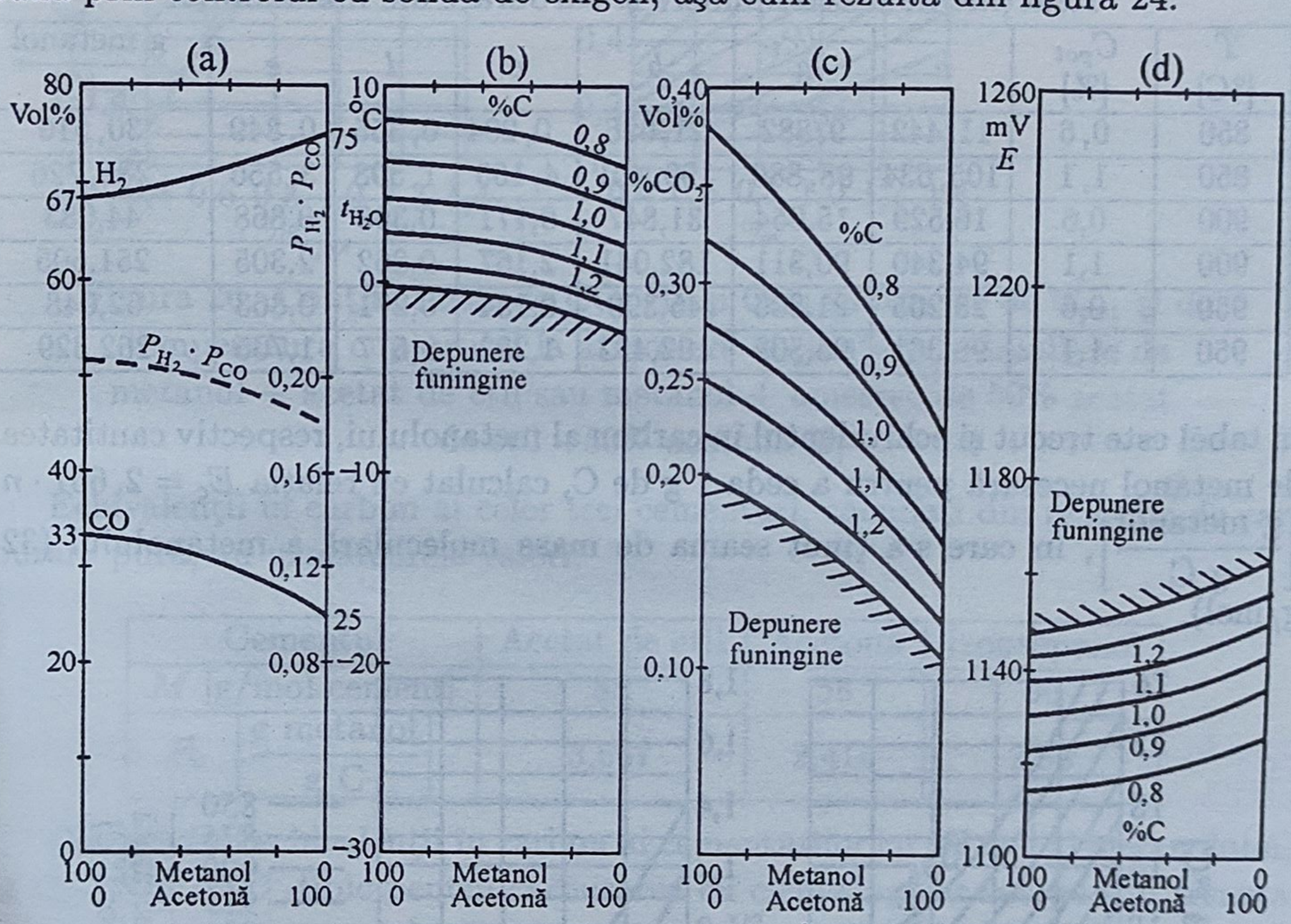


Figura 24. Influenţa adaosurilor de acetonă la metanol, asupra compoziţiei atmosferei şi a mărimilor de reglare a potenţialului de carbon la $T = 925°C$ [37]

În completare -şi prin comparaţie- în figurile 25 şi 26 sunt prezentate diagramele de echilibru ale atmosferelor formate prin instilarea de metanol şi acetat de etil sau de metanol şi amestec de 50% acetat de etil şi 50% acetonă, ambele nemodificând conţinuturile de CO şi de H_2 şi produsul $CO \cdot H_2$ în raport cu metanolul singur.

Capacitatea de carburare a cementurilor este cu mult superioară aceleia a metanolului (în cazul acesta s-ar folosi ca atmosferă singulară de carburare). În tabelul 14 sunt centralizate reacţiile concrete de descompunere şi carburare

ale metanolului, prin care acesta cedează 1 mol de carbon la trei temperaturi şi câte două nivele de potenţial de carbon [5] . Reacţia generală are forma:

$$n\mathrm{CH_3OH} \rightarrow [\mathrm{C}] + a\mathrm{CO} + b\mathrm{H_2} + c\mathrm{CH_4} + d\mathrm{CO_2} + e\mathrm{H_2O}; \qquad (57)$$

în care n, a, b, c, d şi e reprezintă numărul de moli din gazele respective iar simbolul [C] reprezintă 1 mol de carbon cedat prin reacţie.

Tabelul 14

Reacţiile de descompunere şi carburare ale metanolului

T [°C]	C_{pot} [%]	n	a	b	c	d	e	$\frac{\text{g metanol}}{\text{g [C]}}$
850	0,6	11,442	9,882	21,626	0,204	0,355	0,849	30,516
850	1,1	105,634	98,880	199,401	4,155	1,598	3,556	281,726
900	0,6	16,529	15,054	31,847	0,171	0,303	0,868	44,083
900	1,1	94,340	90,311	182,041	2,167	0,862	2,305	251,605
950	0,6	23,265	21,806	45,399	0,134	0,271	0,863	62,048
950	1,1	98,361	95,502	192,452	1,282	0,577	1,705	262,329

În tabel este trecut şi echivalentul în carbon al metanolului, respectiv cantitatea de metanol necesară pentru a ceda 1 g de C, calculat cu relaţia $E_c = 2,667 \cdot n$ $\left[\frac{\text{g metanol}}{\text{g C}}\right]$, în care s-a ţinut seama de masa moleculară a metanolului (32 g/mol).

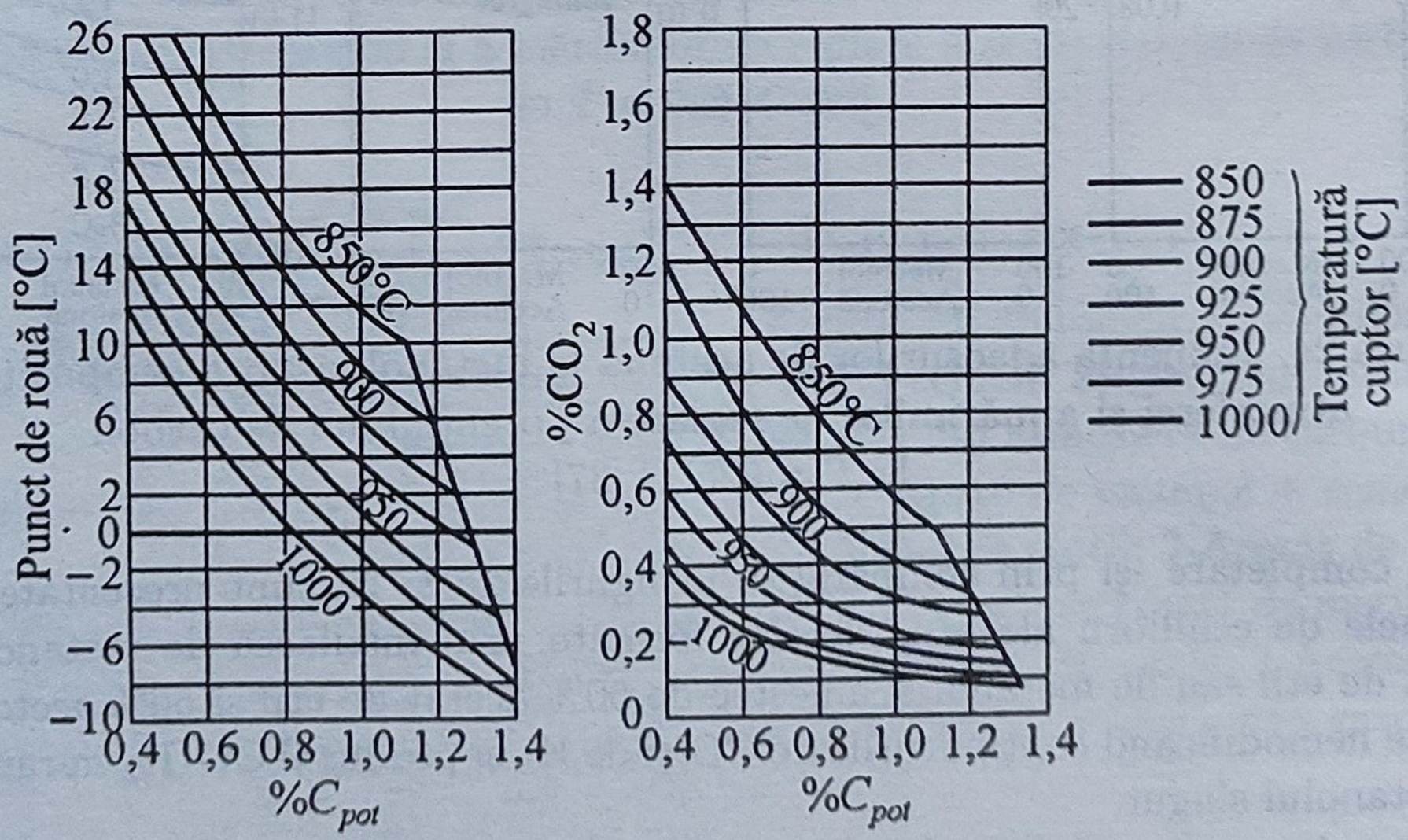


Figura 25. Punctul de rouă şi conţinutul de CO_2 în funcţie de C_{pot} şi de temperatura cuptorului la atmosfere metanol + acetat de etil sau metanol + amestec de 50% acetat de etil + 50% acetonă [5]

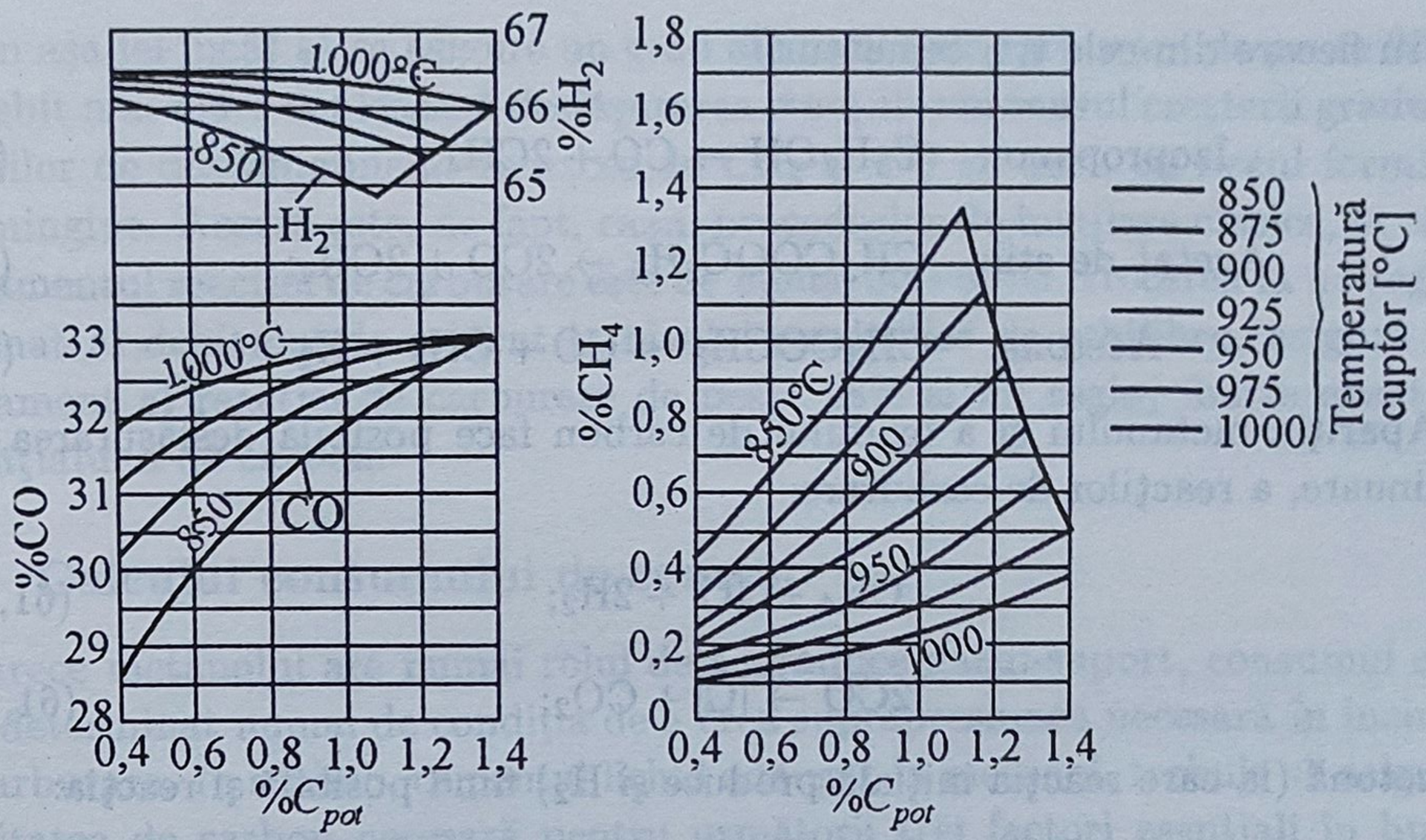


Figura 26. Conţinuturile de CO, H_2 şi CH_4 în funcţie de C_{pot} şi de temperatura cuptorului la atmosfere obţinute prin instilare de metanol + acetat de etil sau metanol + amestec de 50% acetat de etil +50% acetonă [5]

Echivalenţii în carbon ai celor trei cementuri, calculaţi din reacţiile de carburare pură, au următoarele valori:

Cementul	Acetat de etil	Acetonă	Izopropanol
M [g/mol cement]	88	58	60
$E_c \left[\frac{\text{g metanol}}{\text{g C}}\right]$	3,667	2,416	2,50

Comparând echivalenţii în carbon ai cementurilor cu cei trei ai metanolului, la $C_{pot} = 1,1\%$C -tipic pentru carburarea cu ciclu singular sau pentru treapta activă la carburarea cu două trepte-, se constată că echivalentul în carbon al metanolului este de circa 70 de ori mai mare decât al acetatului de etil, respectiv de 100 de ori mai mare decât la acetonă şi izopropanol, ceea ce justifică utilizarea cementurilor ca adause donatoare de carbon.

În ceea ce priveşte separarea reacţiilor de descompunere de acelea de carburare, la cele trei cementuri, aceasta se poate face plecând de la presupunerea că la temperatura de carburare are loc, mai întâi, ruperea celor mai slabe legături interatomice din molecula cementului (legăturile de hidrogen din grupa hidroxil, legătura covalentă simplă C−H). Simultan cu acest proces de distrucţie -şi ca o consecinţă a acestuia- în atmosferă apar radicali de tipul $-CH_3$ şi $-COH$, care interacţionează cu formare de molecule de metan şi oxid de carbon. Acest prim proces de descompunere poate fi scris sub forma următoarelor reacţii iniţiale

pentru fiecare din cele trei cementuri:

Izopropanol: $C_3H_7OH \rightarrow CO + 2CH_4$; (58)

Acetat de etil: $CH_3COOC_2H_5 \rightarrow 2CO + 2CH_4$; (59)

Acetonă: $CH_3COCH_3 \rightarrow CO + CH_4 + H_2$. (60)

Apariţia metanului şi a oxidului de carbon face posibilă desfăşurarea, în continuare, a reacţilor de carburare:

$$CH_4 \rightarrow [C] + 2H_2; \quad (61, a)$$

$$2CO \rightarrow [C] + CO_2; \quad (61, b)$$

la acetonă (la care reacţia iniţială produce şi H_2) fiind posibilă şi reacţia:

$$CO + H_2 \rightarrow [C] + H_2O. \quad (61, c)$$

Desfăşurarea reacţiei (61, a) este posibilă -în toate cazurile- la debite convenabile de cement, pe când reacţiile (61, b) şi (61, c) necesită un debit ridicat de cement.

Considerând ca preponderentă reacţia (61, a), aceasta dă naştere bioxidului de carbon, care reacţionează cu metanul prezent în cantitate mare:

$$CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2, \quad (62)$$

iar oxidul de carbon format participă la reacţia omogenă a gazului de apă, care echilibrează principalele componente ale atmosferei, prin producerea de vapori de apă:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O. \quad (63)$$

La rândul lor, vaporii de apă reacţionează cu metanul, pe care îl consumă, cu refacerea oxidului de carbon şi a hidrogenului:

$$H_2O + CH_4 \rightarrow CO + 3H_2. \quad (64)$$

În final, amestecul de oxid de carbon şi de hidrogen poate să conducă la reacţia de carburare (61, c), extinsă la toate cele trei cementuri. Ansamblul reacţiilor enumerate se înscrie într-un tablou care confirmă că procesul de carburare este un proces ciclic, aşa cum a mai fost prezentat în pagina 34.

Pentru a se evita depunerea de funingine -mai ales în cazul folosirii acetonei şi a izopropanolului, care au o insuficienţă de hidrogen în moleculă-, devine necesară o dozare foarte precisă a adausurilor de cement. Această dozare se

face în aşa fel încât să se asigure un grad al reacţiei de carburare de peste 98%. Un debit mai mare deplasează desfăşurarea reacţiilor în sensul creşterii gradului reacţiilor de descompunere, cu exces de CH_4 şi CO şi, deci, cu riscul formării de funingine. Acesta este, de fapt, cazul procedeelor de instilare clasice, la care randamentul reacţiei de carburare este de numai $30 \div 60\%$. Trecerea la un reglaj automat al debitului de cement la nivelul condiţiilor de echilibru, asigură un randament al reacţiei de carburare de peste 98% şi un reglaj foarte exact al potenţialului de carbon.

6.3 Calculul consumului de cement

Deoarece metanolul are numai rolul de a produce gazul-suport, consumul său este determinat numai de condiţia de a crea suprapresiunea necesară în incinta de carburare. În schimb, cementul lichid adăugat la metanol, trebuie să asigure cantitatea de carbon necesară pentru următorii trei factori esenţiali în buna desfăşurare a procesului de carburare:

1) Condiţionarea elementelor metalice din incinta de carburare (pereţi metalici, retortă, armături metalice, dispozitive de încărcare). Consumul de carbon pentru această condiţionare depinde de tipul, capacitatea şi starea cuptorului şi a dispozitivelor de încărcare (noi sau refolosite).

2) Asigurarea potenţialului de carbon impus şi menţinerea constantă a acestuia în etapa de carburare izotermă activă.

3) Asigurarea transferului de carbon de la atmosfera gazoasă în stratul carburat al pieselor care compun şarja de cementare.

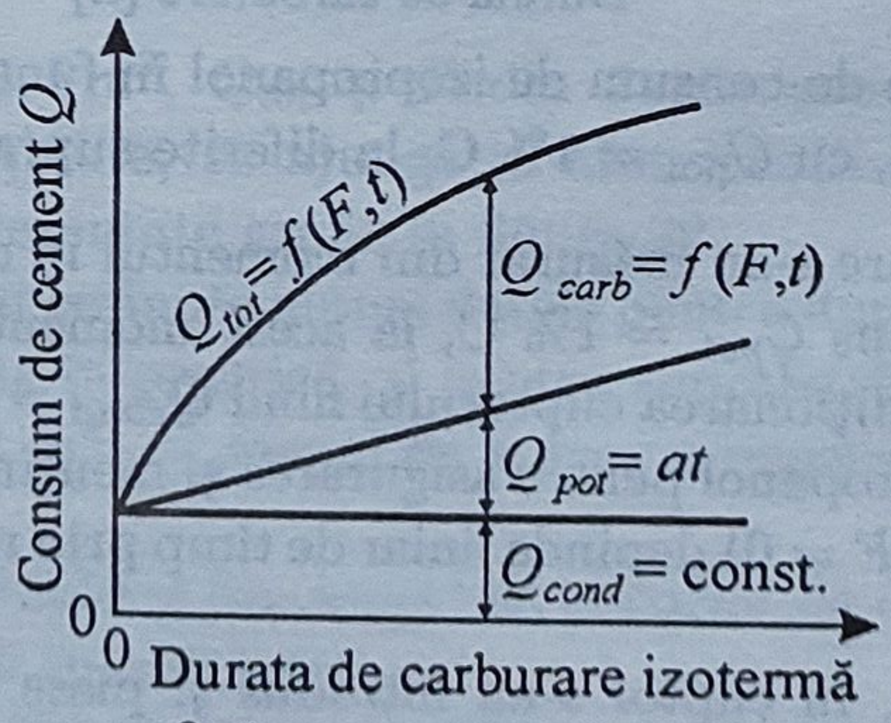


Figura 27. Schema grafică a consumurilor de cement la carburarea izotermă a unei şarje de piese cu suprafaţa de carburare F

Consumul total de cement este constituit din suma consumurilor necesare fiecăruia din cei trei factori enumeraţi şi poate fi scris sub forma ecuaţiei de bilanţ:

$$Q_{tot} = Q_{cond} + Q_{pot} + Q_{carb}, \tag{65}$$

care este reprezentată grafic prin curba de consum de cement, care are aspectul din figura 27, în funcţie de suprafaţa de carburare a pieselor F şi durata de carburare izotermă t.

Un studiu experimental al consumului de cement la carburarea cu izopropanolul ca substanţă donatoare de carbon (cement) a fost realizat de U. Wyss [5]. Experienţele s-au efectuat într-un cuptor cu retortă, cu volumul incintei de carburare de circa 3,5 m^3, în care s-au carburat cantităţi de piese diferite, respectiv cu suprafeţe de carburare care au variat între $F = 0$ (cuptorul gol) şi $F = 25$ m^2. Carburarea s-a făcut la temperatura de 950°C, într-o atmosferă produsă de gaz suport de generator cu $t_{H_2O} = 0 \div 5$°C (echivalent cu acela produs de metanolul cu conţinut redus de apă), cu adaos de izopropanol, care să asigure şi să menţină potenţialul de carbon la nivelul $C_{pot} = 1\%$ C. Rezultatele experimentelor sunt prezentate sintetic - şi parţial- în figura 28.

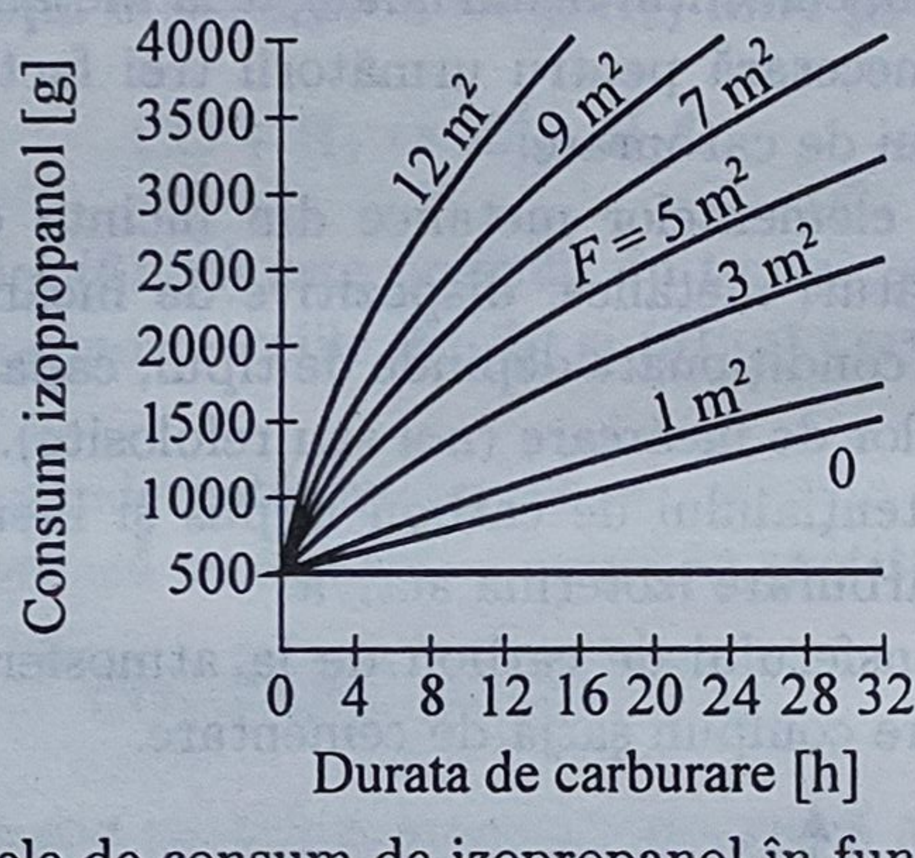


Figura 28. Curbele de consum de izopropanol în funcţie de durata de carburare la T=950°C, cu $C_{pot} = 1\%$ C, la diferite suprafeţe de carburare F

Duratele de carburare s-au măsurat din momentul în care -după adăugarea izopropanolului- s-a atins $C_{pot} = 1\%$ C, la acest moment iniţial consumul de izopropanol pentru condiţionarea cuptorului fiind $Q_{cond} = 500$ g. Din acest moment, consumul de izopropanol pentru asigurarea şi menţinerea potenţialului de carbon în cuptorul gol ($F = 0$) depinde liniar de timp prin relaţia $Q_{pot} \approx 31,25 \cdot t$ [g].

În cazurile, în care, în cuptor s-au introdus şi piese cu diferite suprafeţe de carburare, curbele de consum de izopropanol nu mai sunt drepte, ci tipic exponenţiale (politropice) în funcţie de timp. Prelucrarea matematică a datelor din figura 28 ne-a condus la obţinerea unor ecuaţii de forma:

$$Q_{tot} = Q_{cond} + at^b$$

(tabelul 15).

Ecuaţiile din tabelul 15 sunt caracteristice cazului particular al cuptorului vertical cu retortă, cu volumul incintei $V = 3,5\ m^3$, în care s-au încărcat piese cu suprafeţe de carburare F determinate, dar rezultatele respective pot fi generalizate dacă drept variabilă independentă se ia o mărime cu caracter general, respectiv consumul total specific pe unitatea de volum de incintă şi de suprafaţă de carburare $[g/m^3 \times m^2]$.

Tabelul 15

Ecuaţiile curbelor de consum total de izopropanol

$F\ [m^2]$	Ecuaţia $Q_{tot} = f(t)$
0	$500 + 31,25\,t$
1	$500 + 70\,t^{0,85}$
2	$500 + 122\,t^{0,77}$
3	$500 + 180\,t^{0,71}$
5	$500 + 306\,t^{0,64}$
7	$500 + 440\,t^{0,60}$
9	$500 + 588\,t^{0,57}$
12	$500 + 820\,t^{0,55}$

Această nouă variabilă, notată cu q_{VF}, se poate calcula cu relaţia simplă:

$$q_{VF} = \frac{Q_{tot}}{V \cdot F} \tag{66}$$

Înlocuind $V = 3,5\,m^3$, Q_{tot} şi F din datele experimentale şi prelucrând rezultatele astfel obţinute, se ajunge la alte ecuaţii ale curbelor de consum specific, care sunt prezentate grafic în figura 29.

În figura 29 au fost reţinute numai datele pentru durata de carburare maximă de 10 h -uzual folosită în practică- şi pentru suprafeţele de 1 m^2, 2 m^2, 3 m^2, 5 m^2, 7 m^2, 9 m^2 şi 12 m^2, cu scopul de a avea o reprezentare grafică rezonabilă şi clară.

Din ecuaţiile obţinute şi din aspectele curbelor de consum specific se deduc următoarele concluzii importante:

1) factorul a, din ecuaţia generală $q_{VF} = q_0 + at^b$, este independent de suprafaţa de carburare, ceea ce sugerează că el depinde numai de volumul unitar şi, prin acesta, de consumul Q_{pot} de menţinere a potenţialului de carbon, care este constant în toate experienţele ($C_{pot} = 1\%$ C);

2) termenul $q_0 = \frac{143}{F}$ şi exponentul b al timpului au tendinţa de scădere cu creşterea suprafeţei de carburare, către anumite valori limită la suprafeţe

mari de carburare. Această tendinţă, asociată cu tendinţa de "aplatizare" a curbelor de consum specific pe măsura creşterii duratei de carburare poate fi asociată -la rândul ei- cu tendinţa de scădere a vitezei de carburare cu timpul.

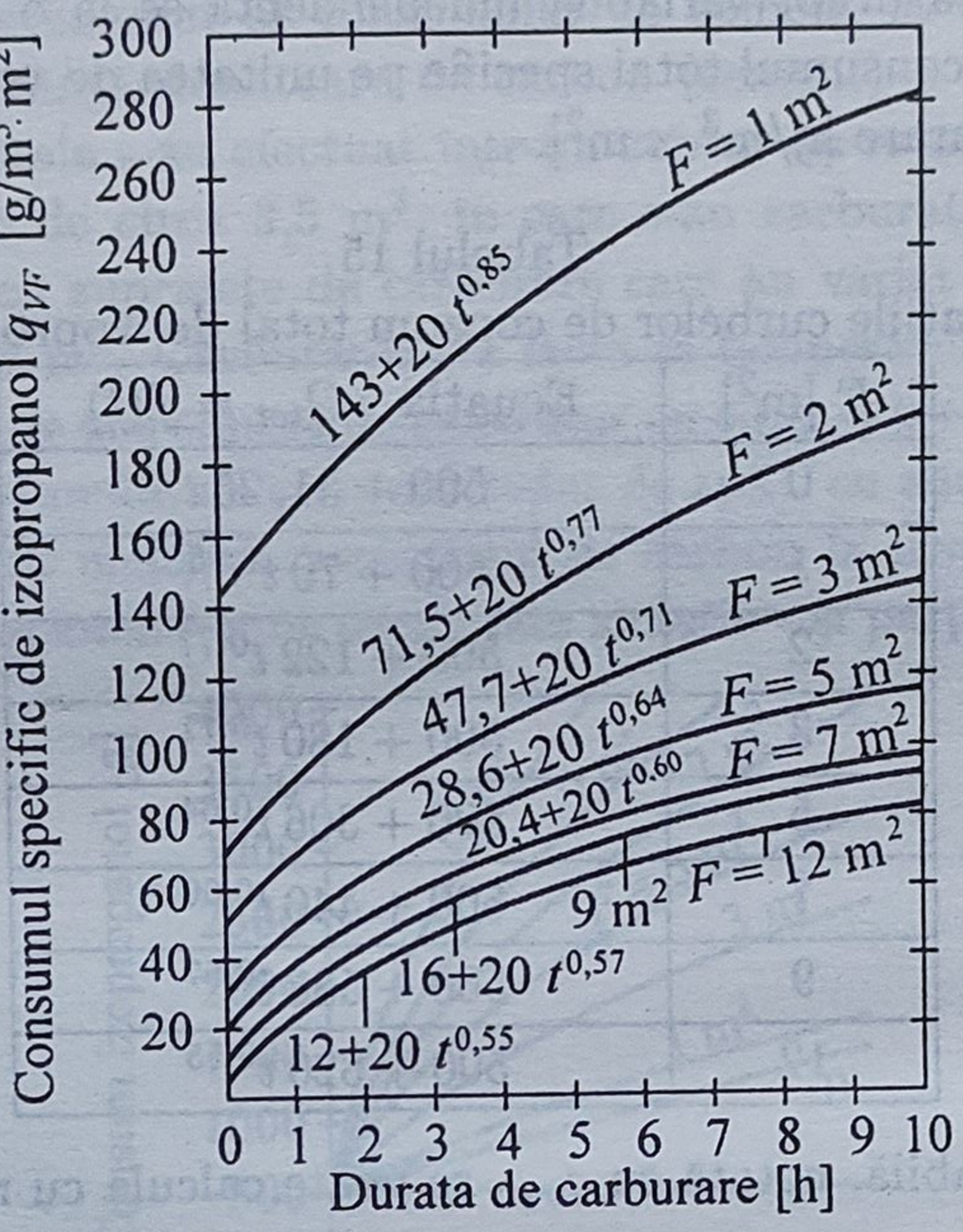


Figura 29. Dependenţa de durata de carburare a consumului specific de izopropanol pe unitatea de volum de incintă de carburare şi unitatea de suprafaţă de carburare

Pentru a verifica această ultimă ipoteză, s-a trecut la exprimarea vitezei de carburare momentană, prin raportarea consumului specific la durata de carburare, respectiv la determinarea consumului specific pe unitatea de timp, prin relaţia

$$q_v = \frac{q_{VF}}{t} \quad [\mathrm{g/m^2 \cdot h/m^3}]. \tag{67}$$

Rezultatele obţinute pe această cale sunt prezentate sub formă grafică în figura 30. Aspectul curbelor confirmă ipoteza anterioară, precum şi tendinţa vitezei momentane de consum specific către o anumită valoare limită, la creşterea suprafeţei de carburare F. Acest ultim rezultat conduce la o concluzie extrem de importantă pentru practica procesului de carburare, şi anume că acest proces se desfăşoară cu un consum de cement cu atât mai mic, cu cât suprafaţa de carburare este mai mare, respectiv cu cât efectul catalitic al pieselor este mai mare. Ori, acest efect este proporţional cu raportul F/V, aşa cum rezultă în mod evident din figura 30, în care pe curbele de consum specific sunt menţionate

şi valorile acestui raport. Altfel spus, pentru a avea o cataliză corespunzătoare şi un consum de cement cât mai redus, este necesar ca incinta de carburare să fie încărcată în aşa fel încât, raportul dintre suprafaţa de cementare şi volumul incintei să fie situat la valoarea orientativă $F/V > 2$ [m^2/m^3].

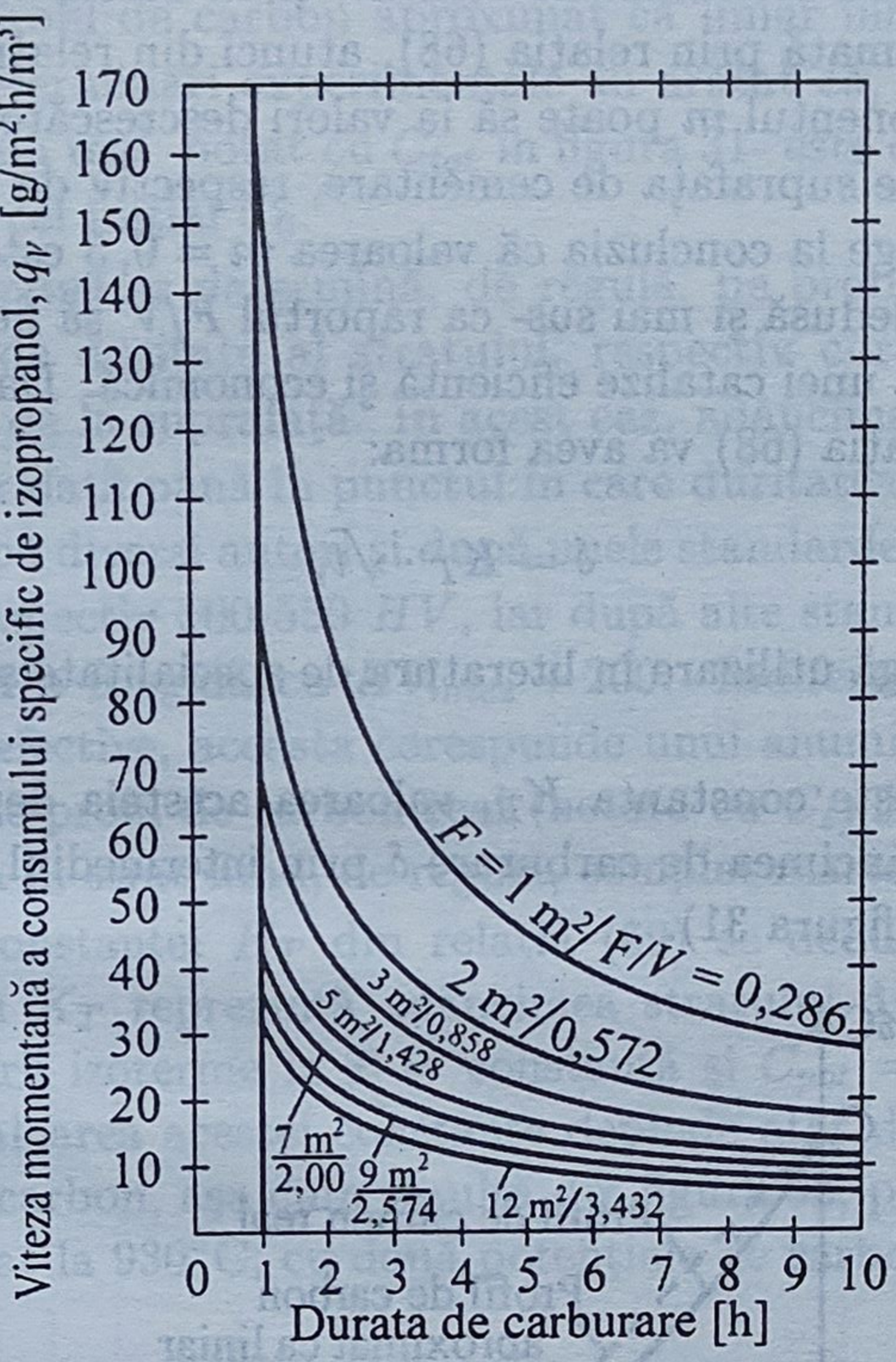


Figura 30. Variaţia vitezei de consum specific de izopropanol cu durata de carburare, cu suprafaţa de carburare şi cu raportul F/V

În aceste condiţii, se evită formarea de funingine şi se obţine o stabilitate adecvată şi o reproductibilitate ridicată a rezulatelor.

Pe de altă parte, consumul de cement este proporţional cu cantitatea de carbon intrată în stratul carburat şi -prin intermediul acestei cantităţi- va fi proporţional şi cu adâncimea stratului carburat. În consecinţă, este de aşteptat ca aceste mărimi proporţionale să evolueze în timp după o lege similară, ceea ce ne permite să deducem o relaţie simplă pentru calculul consumului de cement. În această tentativă se pleacă de la relaţia de dependenţă a adâncimii de carburare, de durata de carburare izotermă scrisă sub forma cea mai generală:

$$\delta = K_T \cdot t^m, \tag{68}$$

în care δ este adâncimea stratului carburat, K_T este o constantă dependentă de temperatura de carburare, t este timpul şi m o altă constantă pentru care -în cele mai multe lucrări- se ia valoarea $m = 0,5$.

Dacă ipoteza că adâncimea de carburare este proporţională cu consumul de carbon şi -implicit- cu consumul de cement, şi că aceste trei mărimi urmează legea generală exprimată prin relaţia (68), atunci din relaţiile deduse în figura 29, ar urma că exponentul m poate să ia valori descrescătoare de la 0,85 până la 0,55, în funcţie de suprafaţa de cementare, respectiv de raportul F/V. Din aceste date, se ajunge la concluzia că valoarea $m = 0,5$ este corectă şi acceptabilă, cu condiţia -dedusă şi mai sus- ca raportul F/V să fie mai mare de circa 2 [m^2/m^3], necesară unei catalize eficientă şi economică. Dacă această condiţie este îndeplinită, relaţia (68) va avea forma:

$$\delta = K_T \cdot \sqrt{t}, \tag{69}$$

care are cea mai largă utilizare în literatura de specialitate şi în practica industrială.

În ceea ce priveşte constanta K_T, valoarea acesteia depinde de modul în care se măsoară adâncimea de carburare δ prin intermediul curbei de profil de carbon a stratului (figura 31).

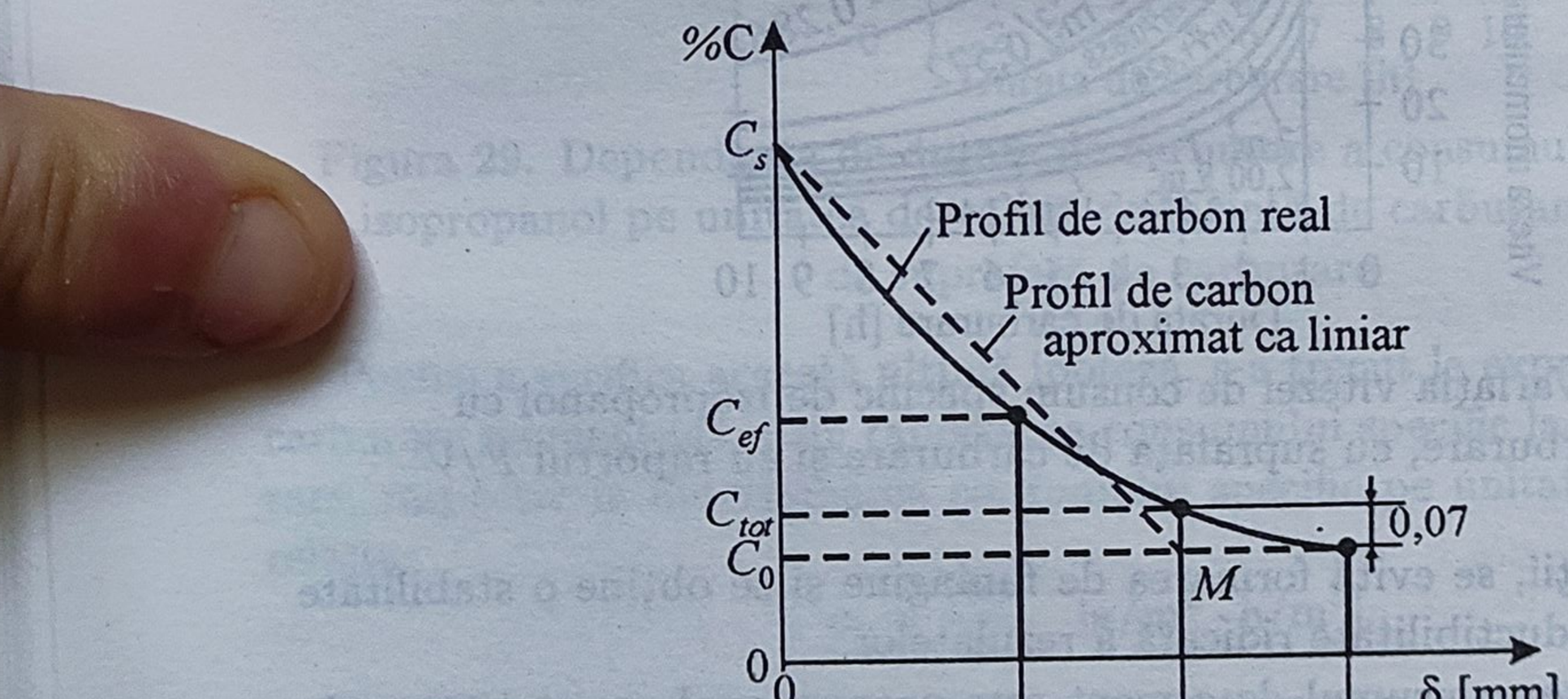


Figura 31. Modalităţi de măsurare a adâncimii de carburare:
δ_{ef} - adâncime efectivă; δ_{tot} - adâncime totală practică;
δ_{teor} - adâncime totală teoretică; C_s - % C în suprafaţă;
C_{ef} - % C la adâncimea efectivă; C_{tot} - % C la adâncimea totală practică;
C_0 - % C iniţial (în miez)

Adâncimea totală teoretică corespunde distanţei de la suprafaţa piesei până la punctul în care curba de profil de carbon real devine asimptotică la orizontala corespunzătoare conţinutului de carbon iniţial C_0 (în miezul piesei).

Adâncimea totală practică reprezintă distanţa de la suprafaţă la punctul M, în care curba de profil de carbon aproximat ca liniar intersectează orizontala C_0. Numeroase determinări experimentale au arătat că, la această adâncime, conţinutul de carbon real -notat cu C_{tot} în figura 31- este cu circa $0,04 \div 0,07\%$ C mai mare decât cel iniţial C_0.

Adâncimea efectivă se determină, de regulă, pe probe carburate şi călite, utilizând profilul de duritate al stratului, respectiv curba de variaţie a durităţii cu distanţa de la suprafaţă. În acest caz, adâncimea efectivă reprezintă distanţa de la suprafaţă până în punctul în care duritatea are o valoare -limită convenţională; după diverşi autori şi după unele standarde, această valoare este de 50-52 HRC, respectiv 500-550 HV, iar după alte standarde, pentru oţeluri aliate se consideră a fi egală cu $HV_{miez} + 200$. Indiferent care este valoarea limită a durităţii efective, aceasta corespunde unui anumit conţinut de carbon efectiv pe curba de profil de carbon real (notată cu C_{ef} în figura 31), la acest conţinut structura în strat fiind, de regulă, complet martensitică.

Semnificaţia constantei K_T din relaţia (69) se deduce imediat: dacă se ia $t = 1$ h, atunci K_T reprezintă adâncimea stratului după prima oră de la începutul carburării izoterme la $T =$ constantă şi $C_{pot} =$ constant, respectiv $K_{T,C_{pot}} = \delta_{1h}$. Valoarea acestei constante depinde atât de temperatură cât şi de potenţialul de carbon, aşa cum rezultă din figura 32, pentru cazul unui oţel cu 0,2% C carburat la 930°C, cu două potenţiale de carbon diferite.

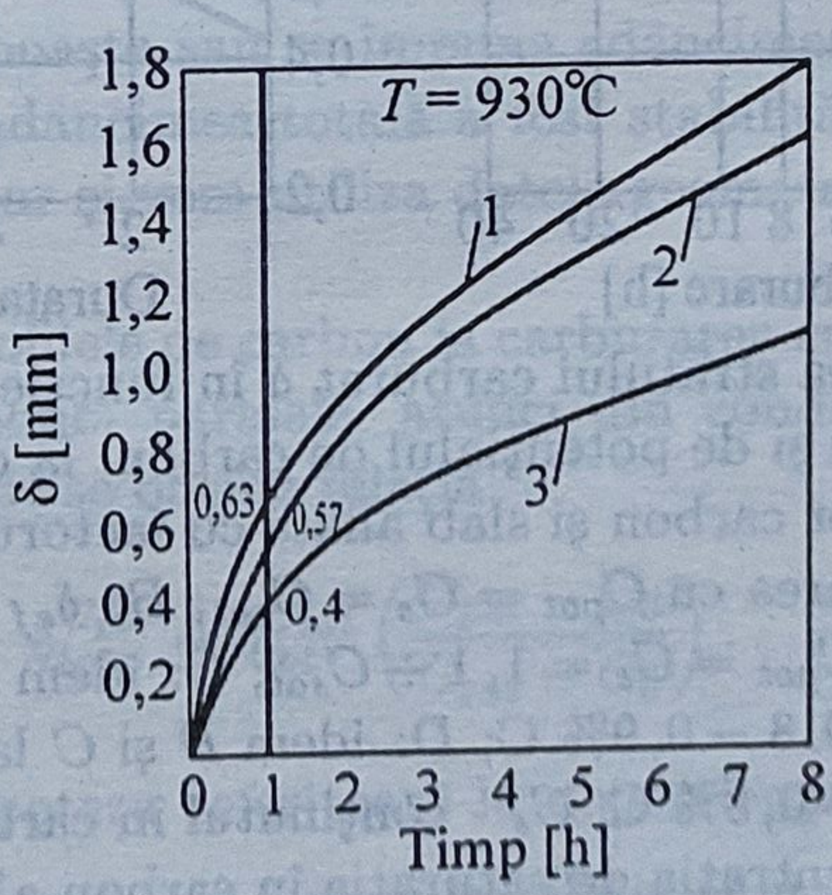


Figura 32. Variaţia adâncimii stratului carburat cu timpul.
1: δ_{tot} la $C_{pot} = C_{sat} = 1,35\%$ C; 2: δ_{tot} la $C_{pot} = 1,2\%$ C;
3: δ_{ef} la $HRC_{ef} = 52$ ($C_{ef} = 0,35\%$) la $C_{pot} = 1,2\%$ C

Prin logaritmare, relaţia (69) devine

$$\lg \delta = \lg K_T + 0,5 \lg t, \tag{70}$$

ceea ce permite reprezentarea sa prin drepte cu panta $m = 0,5$ în coordonate logaritmice. O astfel de reprezentare este dată în figura 33, pentru patru temperaturi de carburare [13].

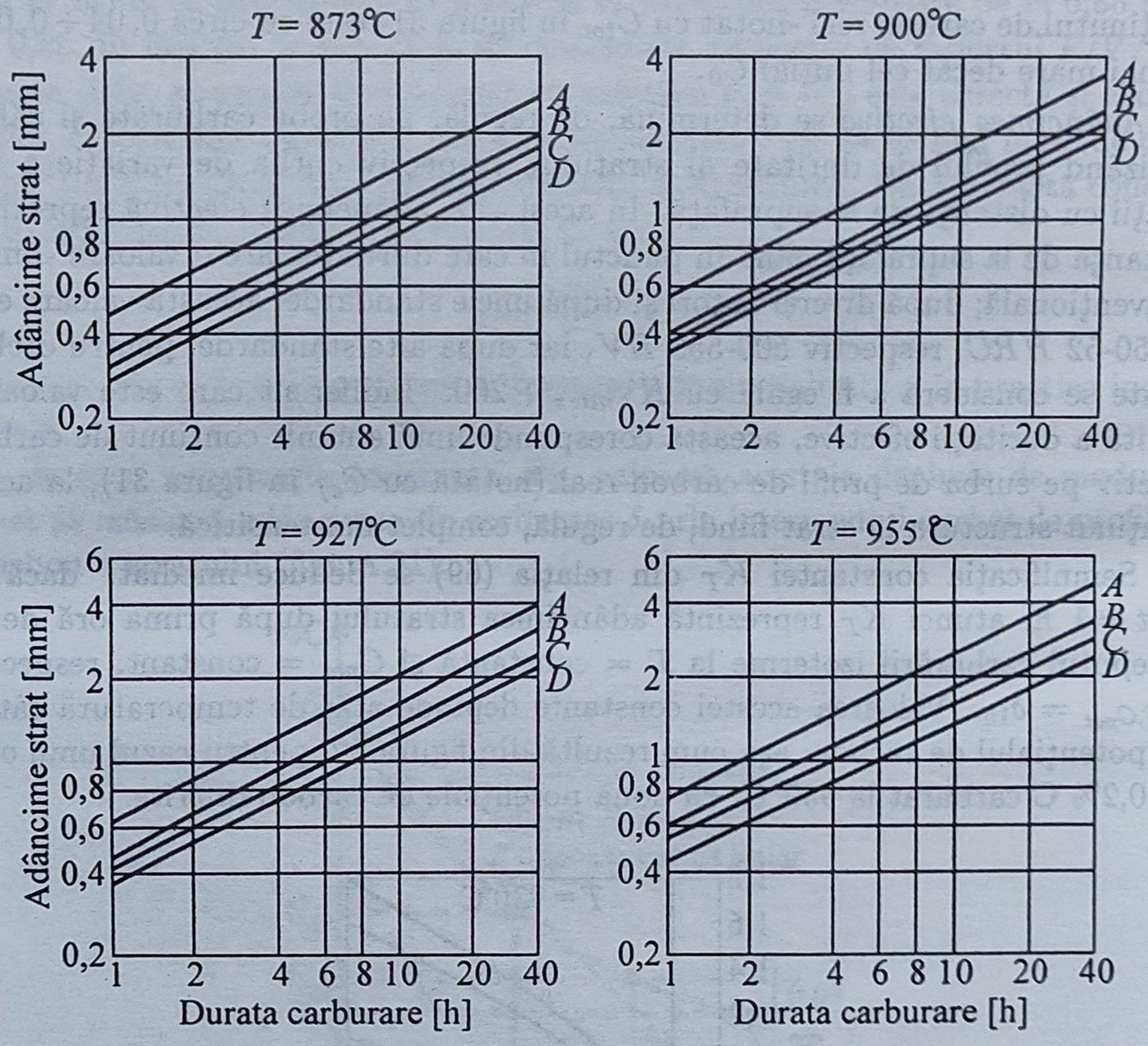


Figura 33. Adâncimea stratului carburat δ în funcţie de temperatură, de durata de carburare şi de potenţialul de carbon, la carburarea cu ciclu sińgular a oţelurilor carbon şi slab aliate cu factorul de aliere $f \approx 1$.
A: δ_{tot} la carburarea cu $C_{pot} = C_s = C_{sat}$; B: δ_{ef} ($C_{ef} = 0,3\%$C) la carburarea cu $C_{pot} = C_s = 1,1 \div C_{sat}$; C: idem B la carburarea cu $C_{pot} = C_s = 0,8 - 0,9\%$ C; D: idem B şi C la carburarea cu $C_{pot} = C_s = 0,7 \div 0,8\%$ C; C_s - conţinutul în carbon la suprafaţă; C_{sat} - concentraţia de saturaţie în carbon a austenitei

Concentraţia de saturaţie în carbon a austenitei depinde de temperatură şi de faza cu care austenita este în echilibru. Considerând curbele SE (din dia-

grama Fe-Cementită) şi $S'E'$ (din diagrama Fe-Grafit) ca linii drepte, concentraţiile de saturaţie pot fi calculate cu relaţiile:

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad \text{pentru echilibrul cu grafitul:} \quad C_{sat}^{G} = 0,0032T - 1,69; \\ &\text{b)} \quad \text{pentru echilibrul cu cementita:} \quad C_{sat}^{K} = 0,0030T - 1,42, \end{aligned} \tag{71}$$

cu T în [°C].

Constanta K_T pentru calculul adâncimii totale la carburarea cu $C_{pot} = C_s = C_{sat}$ (cazul dreptelor A din figura 33) a fost determinată de Harris şi are valoarea:

$$K_T = K_{tot}^{C_{sat}} = 802,6 \times 10^{\frac{-Q}{RT}}, \tag{72}$$

în care $Q = 7440$ [cal/mol] reprezintă energia de activare a dizolvării carbonului în austenită, astfel încât, cu T în K, cu $R = 1,98$ cal/mol·K şi prin rotunjire, constanta $K_{tot}^{C_{sat}}$ are valoarea:

$$K_{tot}^{C_{sat}} = 800 \times 10^{\frac{-3720}{T}}. \tag{73}$$

În cazurile în care carburarea se efectuează la un potenţial de carbon mai mic decât cel de saturaţie (pentru a se evita depunerea de funingine sau formarea de carburi în strat), concentraţia în carbon la suprafaţă, ca şi valoarea constantei K_{tot}, vor fi corespunzător mai mici. În ipoteza că energia de activare a dizolvării carbonului în austenită nu depinde de concentraţia în carbon, factorul exponenţial $10^{\frac{-3720}{T}}$, din formula (73), va depinde numai de temperatură, pe când factorul prexponenţial va depinde de potenţialul de carbon al atmosferei. Pentru a stabili o relaţie de calcul a coeficientului K_T în acest caz -ca şi în cazul în care se cunoaşte sau se impune adâncimea efectivă a stratului-, pornim de la faptul că adâncimea totală a fost stabilită pe baza profilului de carbon aproximat ca liniar şi vom utiliza datele geometrice furnizate de figura 34.

Dacă se admite că profilele de carbon la carburarea cu $C_{pot} = C_{sat}$ şi $C_{pot} = C_{pot}$ sunt liniare şi -practic- paralele, atunci din condiţia $C_{pot} = C_s$ şi din asemănarea de triunghiuri se obţine relaţia:

$$\delta_{tot}^{C_{pot}} = \delta_{tot}^{C_{sat}} \left(\frac{C_{pot} - C_0}{C_{sat} - C_0} \right). \tag{74}$$

În conformitate cu ipoteza referitoare la dependenţa coeficientului K_T de C_{pot} şi notând $\frac{C_{pot} - C_0}{C_{sat} - C_0} = \theta_s$, se ajunge la relaţia căutată, respectiv:

$$K_{tot}^{C_{pot}} = \theta_s \cdot K_{tot}^{C_{sat}} = 800 \cdot \theta_s \cdot 10^{-\frac{3720}{T}}, \tag{75}$$

cu temperatura T în [K].

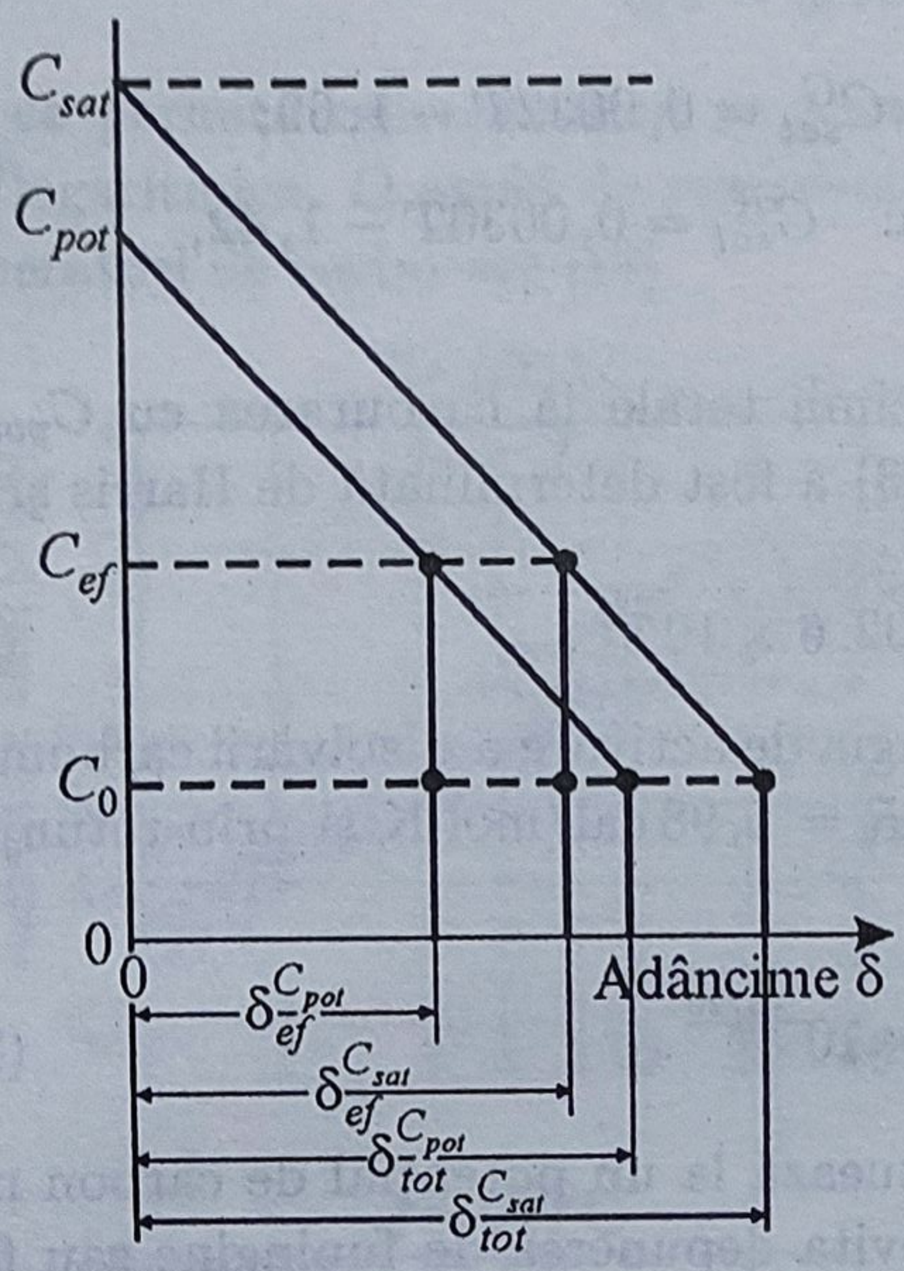


Figura 34. Schemă pentru aflarea adâncimilor de strat totale şi efective la carburarea izotermă cu potenţiale de carbon diferite

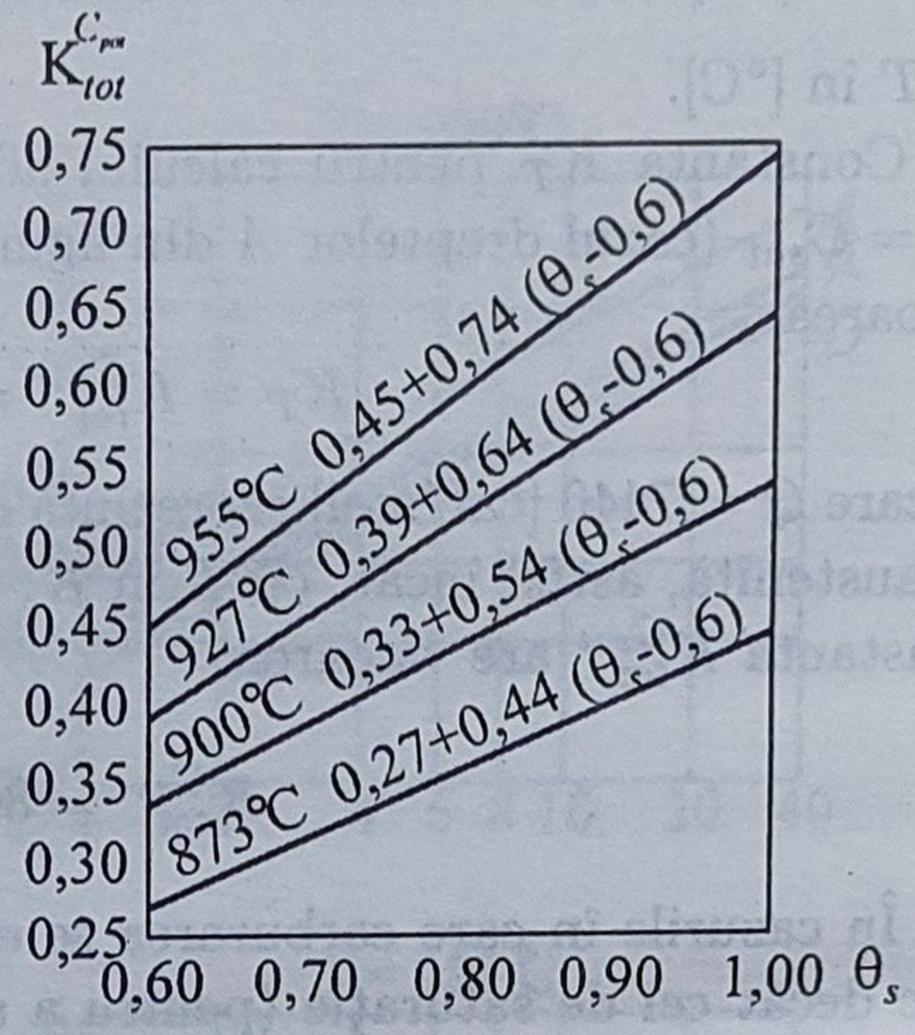


Figura 35. Variaţia coeficientului $K_{tot}^{C_{pot}}$ cu raportul $\dfrac{C_{pot}-C_0}{C_{sat}-C_0}=\theta_s$ şi cu temperatura de carburare

În practica procesului de carburare industrială, raportul θ_s ia valori cuprinse între $0,6 \div 1,0$, astfel încât factorul prexponenţial din relaţia (75) ia valori cuprinse între 480 şi 800, iar $K_{tot}^{C_{pot}}$ variază cu temperatura şi cu θ_s în modul arătat în figura 35.

Prelucrarea matematică a datelor din figura 35 conduce la următoarea relaţie generală:

$$K_{tot}^{C_{pot}} = 0,0037\theta_s T - 2,79\theta_s - 0,00002T + 0,024. \tag{76}$$

Calculul coeficientului K_T este mai complicat atunci când se dă (sau se impune) adâncimea de strat efectivă δ_{ef}. Întrucât consumul de carbon (şi de cement) este determinat de adâncimea totală, devine necesară exprimarea acesteia din adâncimea efectivă, ceea ce este posibil cu ajutorul datelor geometrice oferite de schema din figura 34. Utilizând aceste date se obţin următoarele relaţii între adâncimea totală şi adâncimea efectivă, respectiv între coeficientul preexponenţial K_{tot} şi adâncimea efectivă δ_{ef}:

a) în cazul în care carburarea se desfăşoară la $C_{pot} = C_{sat}$ şi se cunoaşte $\delta_{ef}^{C_{sat}}$ la conţinutul de carbon C_{ef}, se utilizează raportul:

$$\theta_{es} = \frac{C_{sat} - C_{ef}}{C_{sat} - C_0} \tag{77}$$

şi se obţine succesiv:

$$\delta_{tot}^{C_{sat}} = \frac{\delta_{ef}^{C_{sat}}}{\theta_{es}}; \tag{78}$$

$$K_{tot}^{C_{sat}} = 800 \cdot \frac{\delta_{ef}^{C_{sat}}}{\theta_{es}} \cdot 10^{\frac{-3720}{T}}. \tag{79}$$

b) în cazul în care carburarea se desfăşoară la $C_{pot} < C_{sat}$ şi se cunoaşte $\delta_{ef}^{C_{pot}}$ la conţinutul de carbon C_{ef}, se utilizează raportul:

$$\theta_{ep} = \frac{C_{pot} - C_{ef}}{C_{pot} - C_0} \tag{80}$$

şi se obţine succesiv:

$$\delta_{tot}^{C_{pot}} = \frac{\delta_{ef}^{C_{pot}}}{\theta_{ep}}; \tag{81}$$

$$K_{tot}^{C_{pot}} = 800 \cdot \frac{\delta_{ef}^{C_{pot}}}{\theta_{ep}} \cdot 10^{\frac{-3720}{T}}. \tag{82}$$

În ambele cazuri, cunoaşterea sau calculul coeficientului $K_{tot} = \delta_{tot_{1\,h}}$ (adâncimea de strat după prima oră de carburare) permite utilizarea sa în vederea determinării adâncimii totale de carburare izotermă după timpul t, cu relaţia (69), scrisă sub forma:

$$\delta_{tot} = K_{tot} \cdot \sqrt{t}. \tag{83}$$

Acelaşi coeficient, K_{tot}, este utilizat în continuare pentru a calcula cantitatea de carbon transferată din mediul de carburare în piesele cementate şi -prin aceasta- cantitatea de cement ce trebuie să fie consumată pentru a se asigura adâncimea de strat impusă.

Cantitatea de carbon intrată în strat poate fi calculată din cunoaşterea adâncimii totale δ_{tot} prin intermediul schemei din figura 36, referitoare la o placă de arie superficială F, carburată pe adâncimea δ_{tot} de la C_0 în miez la C_s (în suprafaţă), cu un profil de carbon aproximat ca liniar.

Volumul stratului carburat este $V_{carb} = F \cdot \delta_{tot} \cdot 10^{-3}$ [m^3], iar masa de oţel în care conţinutul de carbon a crescut liniar cu $\Delta C = C_s - C_0$ [% C] este $m_{otel} = 7850 \cdot F \cdot \delta_{tot}$ [g]. Concentraţia medie în carbon a stratului a crescut

cu $\overline{\Delta C}= \dfrac{C_s - C_0}{2}$, astfel încât creşterea medie a masei de carbon în strat va fi $\Delta m_C = \dfrac{\overline{\Delta C}}{100} \cdot 7850 \cdot F \cdot \delta_{tot}$. După înlocuirea lui $\overline{\Delta C}$ şi efectuarea calculelor, se ajunge la următoarea expresie pentru creşterea masei de carbon în strat:

$$\Delta m_C = 39,25(C_s - C_0) \cdot F \cdot \delta_{tot}; \tag{84}$$

în care C_s şi C_0 sunt exprimate în [% C], F în [m^2] şi δ_{tot} în [mm], rezultând Δm_C în [g C].

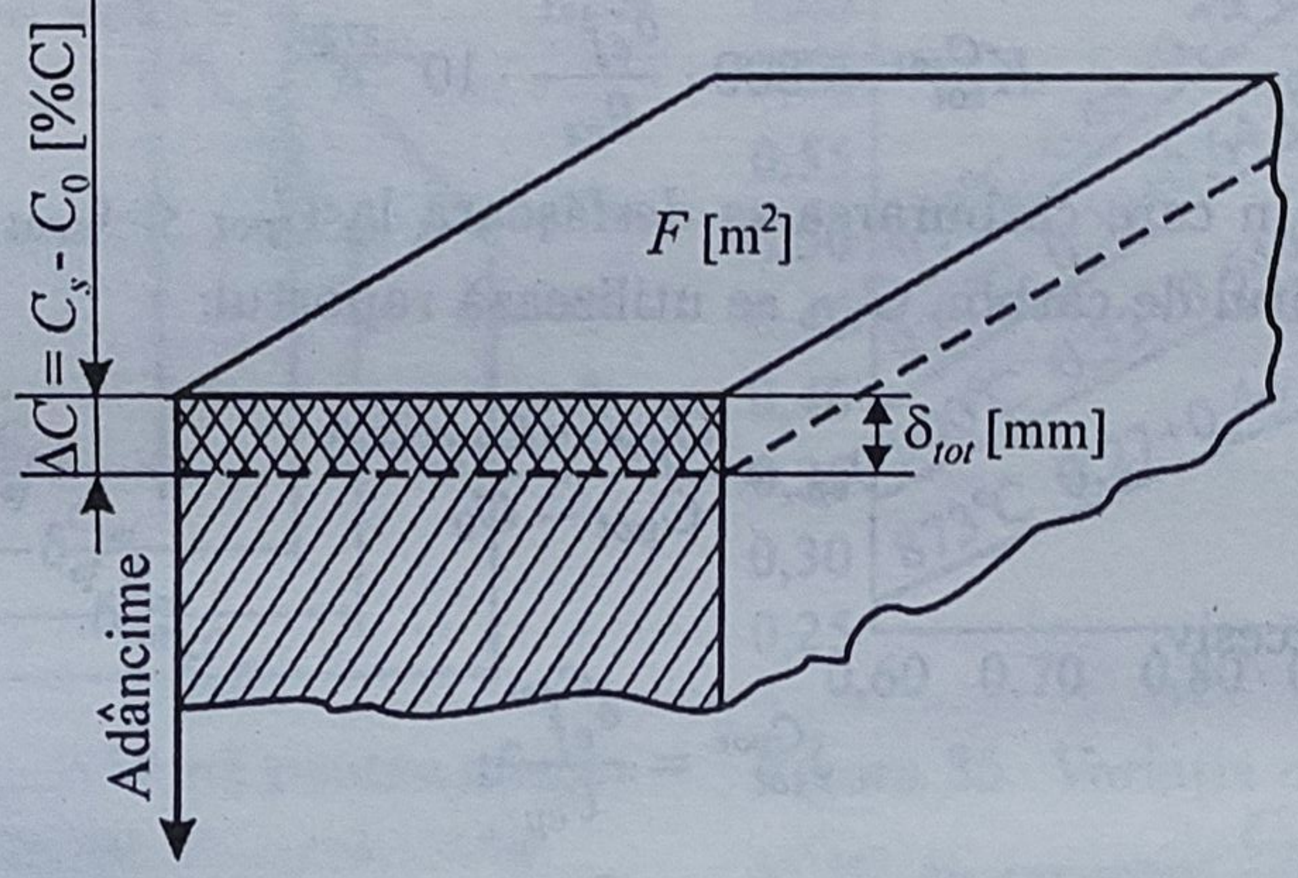


Figura 36. Schemă pentru calculul cantităţii de carbon intrată în stratul carburat

Prin înlocuirea $\delta_{tot} = K_{tot}\sqrt{t}$, se ajunge la exprimarea creşterii masei de carbon din strat în funcţie de timp, respectiv:

$$\Delta m_C = 39,25(C_s - C_0) \cdot F \cdot K_{tot} \cdot \sqrt{t}, \tag{85}$$

iar prin împărţire la suprafaţa F se obţine creşterea masei de carbon din strat pe unitatea de arie superficială:

$$q_C = 39,25(C_s - C_0) \cdot K_{tot} \cdot \sqrt{t}, \tag{86}$$

cu q_C în [g C/m^2].

Relaţia (86) poate fi scrisă sub forma:

$$q_C = K_c\sqrt{t}, \tag{87}$$

similiară cu relaţia (83), pentru adâncimea totală a stratului, dar în care coeficientul K_c reprezintă masa de carbon intrată în strat, după prima oră de carburare, care are expresia:

$$K_C = 39,25(C_s - C_0) \cdot K_{tot} \quad [\text{g C/m}^2 \cdot \text{h}]. \tag{88}$$

Ţinând seama de faptul că procesul de carburare izotermă are loc la temperatură constantă şi cu C_{pot} = constant, în relaţia (88) se înlocuieşte coeficientul de adâncime K_{tot} cu $K_{tot}^{C_{pot}}$, a cărui expresie este dată de relaţia (75), şi, după efectuarea calculelor, se ajunge la următoarea relaţie pentru coeficientul de consum de carbon K_C:

$$K_C = 31500(C_s - C_0) \cdot \theta_s \cdot 10^{\frac{-3720}{T}}. \tag{89}$$

Din această relaţie rezultă că valoarea coeficientului K_C este direct proporţională cu diferenţa $\Delta C = C_s - C_0$ şi cu raportul $\theta_s = \dfrac{C_{pot} - C_0}{C_{sat} - C_0}$ şi depinde exponenţial de temperatura de carburare T.

Analizând evoluţia produsului $P = 31500 \times 10^{\frac{-3720}{T}}$ cu temperatura în intervalul $875 \leq T \leq 975°C$, se constată că acesta corespunde cu o precizie de peste 97% dependenţei exponenţiale de tipul $P = aT^b$, cu forma particulară $P = 12 \cdot 10^{-16} \cdot T^{5,5}$. Prin înlocuire în relaţia (89), se ajunge la expresia finală a coeficientului de consum de carbon K_C, care are forma:

$$K_C = 12 \cdot 10^{-16} \cdot T^{5,5} \cdot \theta_s \cdot (C_s - C_0); \tag{90}$$

cu K_C în [gC/m^2 · h].

La o relaţie asemănătoare cu relaţia (90) se ajunge şi în cazul lucrării [5] , în care -pe baza unor observaţii preliminarii- s-au luat pentru coeficientul K_C (notat de autor cu Q_C) valorile din tabelul de mai jos în funcţie de temperatura de carburare:

T_{carb} [°C]	850	900	950
K_C (Q_C) [g C/m^2 · h]	9,00	15,60	23,85

Valorile respective depind de temperatură după legea exponenţială

$$K_C = 3 \cdot 10^{-25} T^{8,7},$$

cu o precizie de peste 97%. Relaţia astfel obţinută are un caracter particular, pentru care se dă $C_{pot} = 1\%$, dar nu se precizează cu ce oţel s-a lucrat şi la ce conţinut de carbon superficial (nu se cunosc C_0 şi C_s), astfel încât această relaţie nu poate fi comparată direct cu relaţia (90), care are o formă similară, dar este mai completă. În ipoteza în care oţelul ar avea $C_0 = 0,2\%$C şi că în suprafaţă trebuie să se obţină $C_s = 1\%$ C (valoare frecvent întâlnită la carburarea cu ciclu singular sau în etapa de carburare activă la carburarea cu două trepte), s-au trasat curbele din figura 37, calculate cu relaţia (90), pentru diferite valori ale raportului θ_s (curbe pline) şi cu relaţia dedusă mai sus pentru cazul datelor din

lucrarea [5] (curba punctată). Din această figură, se deduce că valorile pentru coeficientul K_C sunt comparabile calitativ şi că relaţia dedusă din lucrarea [5] corespunde orientativ cu cazul în care raportul $\theta_s = \dfrac{C_{pot} - C_0}{C_{sat} - C_0} \approx 0,75$.

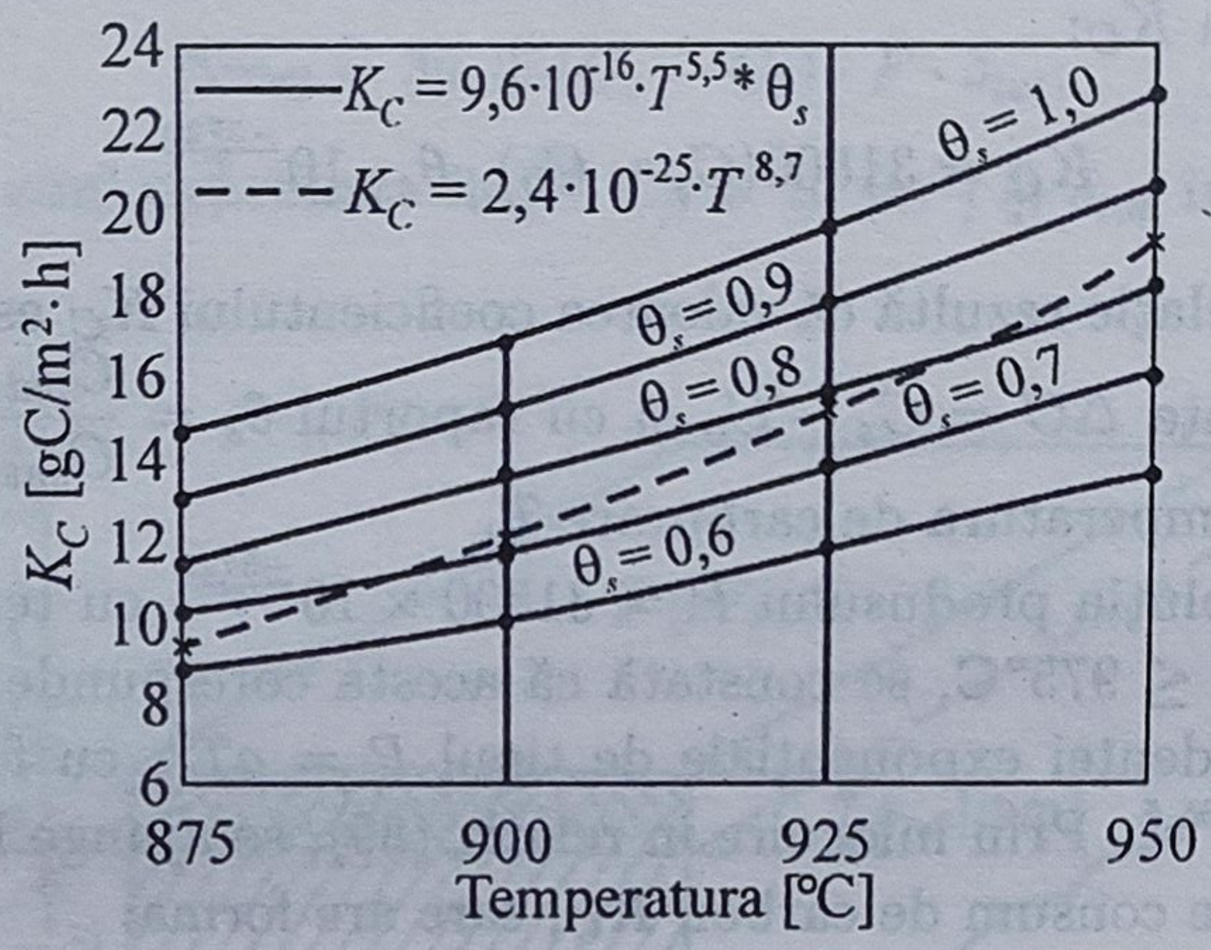


Figura 37. Dependenţa coeficientului de consum de carbon K_C de temperatura de carburare şi de raportul $\theta_s = \dfrac{C_{pot} - C_0}{C_{sat} - C_0}$ în cazul particular în care $\Delta C = C_s - C_0 = 0,8$

În legătură cu problema consumului specific de carbon, este interesant să revenim la experienţele lui U. Wyss [5], respectiv la figura 30, referitoare la viteza momentană de consum de izopropanol. Pentru a ajunge la coeficientul K_c, vom prelua din această figură valorile pentru q_v la timpul $t = 1$ h (după prima oră de carburare) şi le vom prezenta grafic în funcţie de raportul F/V dintre suprafaţa de carburare a pieselor şi volumul incintei de carburare; în plus, având în vedere că datele din figura 30 se referă la consumul de izopropanol, le vom transforma în consum de carbon prin împărţire la echivalentul în carbon al izopropanolului, respectiv la $E_C = 2,5$ g izopropanol/g C. În acest fel, vom obţine $K_C = \dfrac{q_{v,1\ \mathrm{h}}}{2,5}$ şi vom prezenta grafic funcţia $K_C = f(F/V)$, pentru cazul în care $T = 950°\mathrm{C}$ (figura 38).

Datele din figura 38 confirmă deducţia anterioară, referitoare la faptul că prin creşterea raportului F/V consumul de carbon -şi implicit de cement- scade şi tinde către o valoarea limită la $F/V \geq 2$. Dacă această condiţie este îndeplinită, coeficientul K_C are valori mai mici de 16 [g/m^{2}h], concordante cu cele din figura 37 pentru $T = 950°\mathrm{C}$ şi $\theta_s \approx 0,7$.

Cunoaşterea coeficientului de consum de carbon K_C permite calcularea consumului global de carbon pentru carburarea izotermă, dacă se cunoaşte

suprafaţa de carburare F şi durata carburării t, prin folosirea relaţiei:

$$m_C = K_C \cdot F \cdot \sqrt{t} \quad [\text{g}], \tag{91}$$

în care K_C se determină cu relaţia (90).

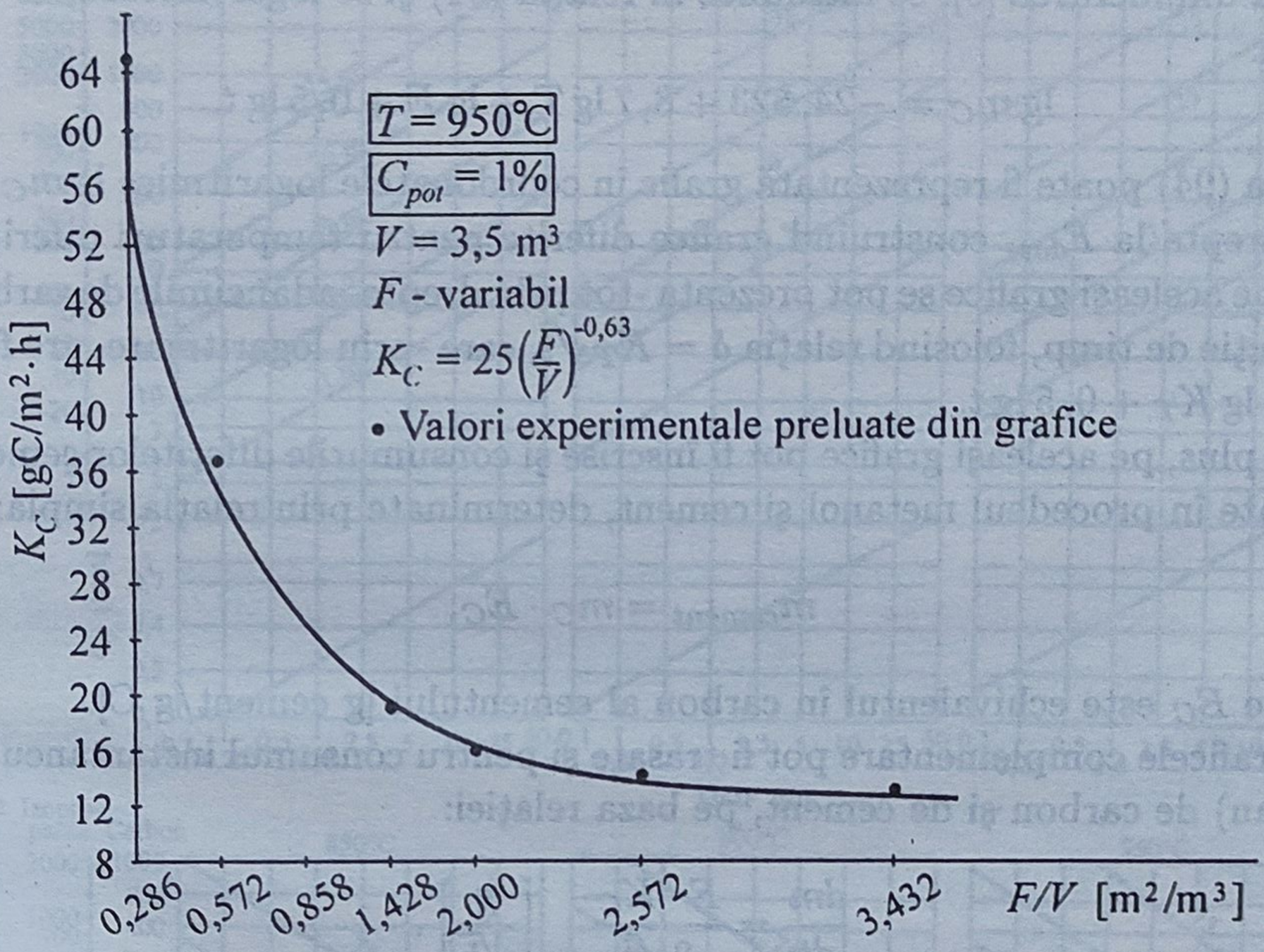


Figura 38. Variaţia coeficientului de consum de carbon cu raportul F/V în cazul particular al carburării la 950° cu $C_{\text{pot}} = 1\%$ într-un cuptor vertical cu retortă cu volumul $V = 3,5$ m^3 (prelucrare după U. Wyss [5])

Ca şi în cazul adâncimii de cementare, relaţia (91) ar putea fi reprezentată grafic în coordonate logaritmice, utilizând relaţia:

$$\lg m_C = \lg K_C + \lg F + 0,5 \lg t. \tag{92}$$

Însă, o astfel de reprezentare este dificilă din cauza numărului mare de variabile care intră în expresia coeficientului K_C, respectiv temperatura de carburare T, concentraţiile în carbon C_0 şi C_s, potenţialul de carbon C_{pot} şi concentraţia de carbon de saturaţie a austenitei C_{sat}, ultimele patru mărimi intrând în expresia raportului $\theta_s = \dfrac{C_{pot} - C_0}{C_{sat} - C_0}$.

În cazul în care se folosesc relaţii mai simple -dar mai imprecise- pentru determinarea coeficientului K_C, reprezentarea grafică este posibilă şi poate fi un instrument de prestabilire şi ulterioară verificare experimentală a consumurilor

de carbon şi, prin consecinţă, de cement. Astfel, dacă pentru calculul lui K_C se foloseşte relaţia simplă:

$$K_C = 3 \cdot 10^{-25} \cdot T^{8,7}, \tag{93}$$

dedusă din lucrarea [5], se introduce în relaţia (91) şi se logaritmează, se obţine relaţia:

$$\lg m_C = -24,523 + 8,7 \lg T + \lg F + 0,5 \lg t. \tag{94}$$

Relaţia (94) poate fi reprezentată grafic în coordonatele logaritmice $\lg m_C - \lg t$ prin drepte la F_{dat}, construind grafice diferite pentru temperaturi diferite. În plus, pe aceleaşi grafice se pot prezenta -tot prin drepte- adâncimile de carburare în funcţie de timp, folosind relaţia $\delta = K_T\sqrt{t}$, care -prin logaritmare- are forma: $\lg \delta = \lg K_T + 0,5 \lg t$.

În plus, pe aceleaşi grafice pot fi înscrise şi consumurile diferitelor cementuri utilizate în procedeul metanol şi cement, determinate prin relaţia simplă:

$$m_{cement} = m_C \cdot E_C, \tag{95}$$

în care E_C este echivalentul în carbon al cementului [g cement/g C].

Graficele complementare pot fi trasate şi pentru consumul instantaneu (momentan) de carbon şi de cement, pe baza relaţiei:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{F \cdot K_C}{2\sqrt{t}} \quad \left[\frac{\text{g}}{\sqrt{\text{h}}}\right]. \tag{96}$$

Ca exemplificare, în figura 39 sunt prezentate graficele trasate de U. Wyss [5] pentru consumurile globale şi momentane de carbon şi de trei cementuri utilizabile la carburarea prin instilare de metanol + cement lichid. Aceste grafice trebuie utilizate numai orientativ, deoarece nu sunt precizate mărimile C_s, C_0 şi C_{pot}, care pot avea influenţe semnificative asupra consumurilor reale. Ele sunt utile pentru că pun în evidenţă unele aspecte importante pentru procedeul de carburare cu instilare simultană a două lichide organice oxigenate, respectiv:

a) influenţa notabilă a suprafeţei de carburare;

b) necesitatea unui debit foarte ridicat de cement la începutul carburării şi scăderea rapidă a acestuia pe măsura trecerii timpului. În cazul în care se depăşesc consumurile momentane din diagramă, există riscul supracarburării, iar în cazul în care nu sunt atinse e posibilă subcarburarea şi reducerea adâncimii stratului.

În graficele din figura 39, adâncimea stratului este dată de relaţia

$$\delta_{ef} \cong 470 \cdot 10^{\frac{-3720}{T}},$$

dar nu este specificat conţinutul de carbon efectiv, care poate să fie situat în limitele $C_{ef} \approx 0,3 \div 0,4\%$ C.

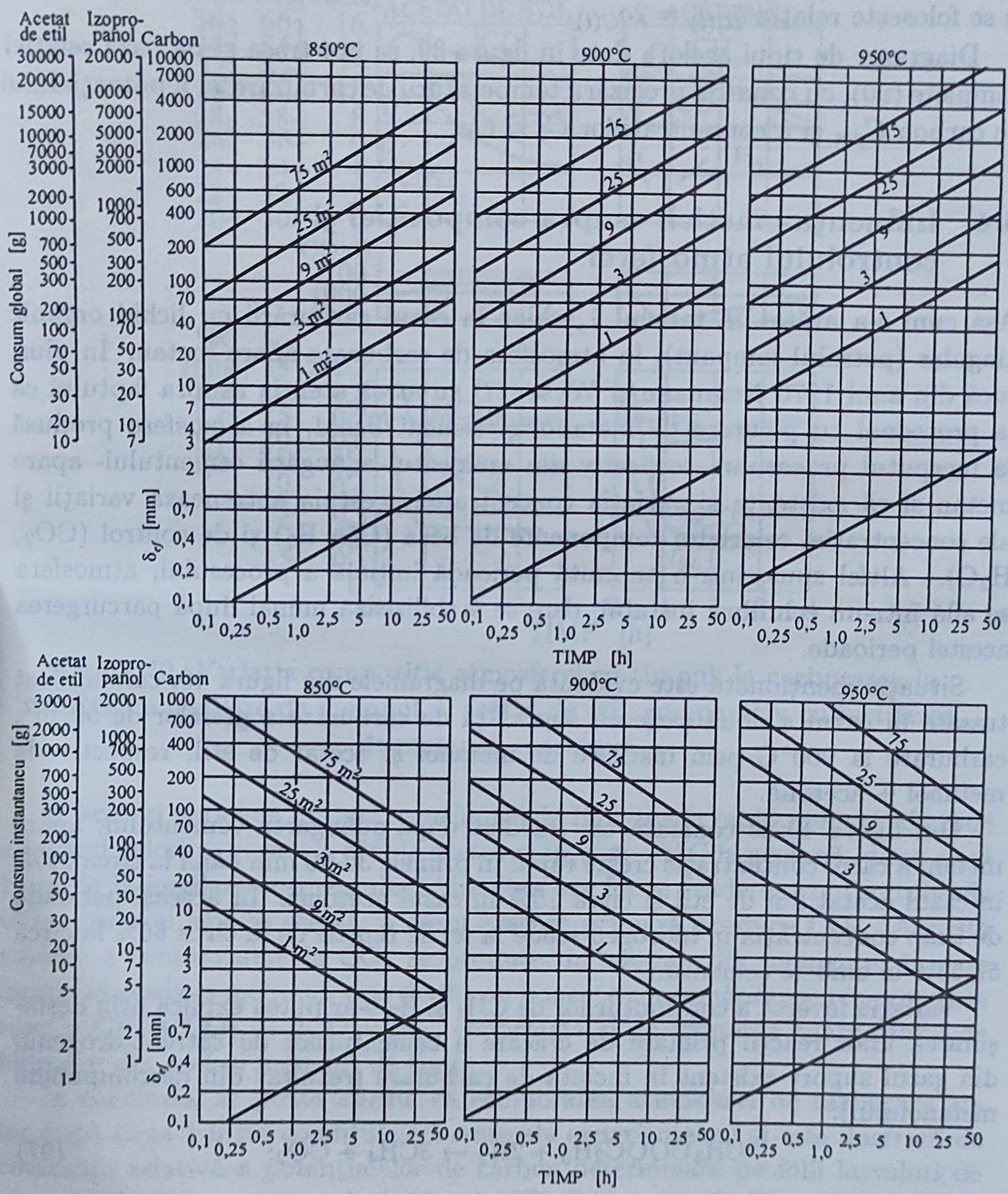


Figura 39. Influenţa temperaturii, timpului şi suprafeţei de carburare asupra consumurilor globale şi momentane de carbon şi de cement şi dependenţa adâncimii efective a stratului de temperatura şi durata carburării [5]

În ceea ce priveşte consumurile instantanee (momentane), mai trebuie pre-

cizat că diagramele dau aceste consumuri la un moment de timp t dat, iar pentru determinarea consumurilor momentane medii (pe toată durata de timp t) se foloseşte relaţia $\bar{q}_{C(t)} = 2q_{C(t)}$.

Diagrame de tipul acelora date în figura 39, se pot trasa şi pe baza relaţiei complete (90), cu condiţia precizării temperaturii de carburare T, a potenţialului de carbon C_{pot} şi a concentraţiilor C_0 şi C_s.

6.4 Influenţa cineticii asupra compoziţiei şi a controlului atmosferei

Aşa cum s-a arătat în tabelul 1, chiar în cazul carburării cu lichid organic singular (petrolul lampant), în atmosfera de carburare apare metan. In plus, încă din anul 1970 Neumann şi Wyss [27] au atras atenţia asupra faptului că la procedeul cu picurare de metanol şi cement lichid, în atmosfera produsă la începutul procesului -respectiv din momentul adăugării cementului- apare metan şi că existenţa şi variaţia concentraţiei acestuia antrenează variaţii şi ale concentraţiei celorlalte componente de baza (CO, H_2) şi de control (CO_2, H_2O). Altfel spus, într-o anumită perioadă iniţială a procesului, atmosfera se află într-un echilibru instabil, care se stabilizează numai după parcurgerea acestei perioade.

Situaţia menţionată este evidentă pe diagramele din figura 40, care au fost trasate în cazul a două şarje cu suprafaţa de carburare a pieselor de 50 m^2, carburate la 900°C prin instilare de metanol şi acetat de etil, respectiv de metanol + acetonă.

Din figura 40 se constată că, imediat după adăugarea cementului, apare metan, a cărui concentraţie creşte rapid în primele 30-40 min până la circa 11%, în cazul acetatului de etil şi circa 15% în cazul acetonei. În aceeaşi perioadă de timp concentraţia în hidrogen scade la fel de repede de la circa 66% la circa 52-53% la ambele cementuri.

Variaţia inversă a conţinuturilor de CH_4 şi H_2 s-ar putea explica prin desfăşurarea unor reacţii primare de cracare a cementurilor de către hidrogenul din gazul suport existent în incinta de carburare (rezultat din descompunere metanolului):

$$CH_3COOC_2H_5 + 2H_2 \rightarrow 3CH_4 + CO_2; \tag{97}$$

$$CH_3COCH_3 + H_2 \rightarrow 2CH_4 + CO. \tag{98}$$

Apariţia metanolui este intermediată de radicali de tipurile $-CH_3$ şi $= CH_2$, aceştia combinându-se cu atomii de hidrogen din gazul suport. În acest fel se explică şi variaţia redusă a conţinutului de CO la ambele cementuri (între 33-

35% la acetatul de etil şi între 30 şi 33% la acetonă).

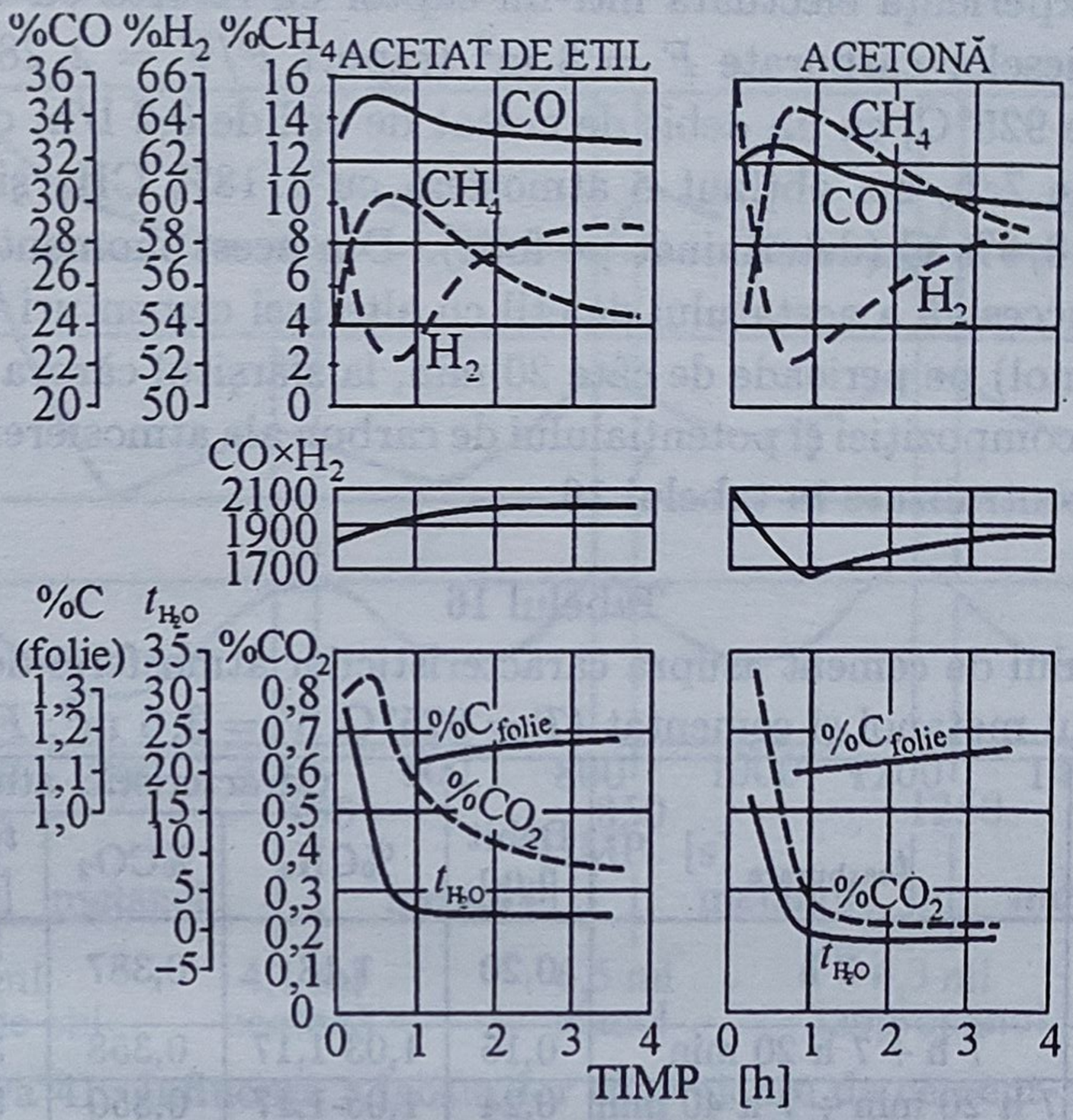


Figura 40. Variaţia compoziţie atmosferei cu timpul, la carburarea la 900°C, cu instilare de metanol + acetat de etil, comparativ cu instilarea de metanol + acetonă

În aceeaşi perioadă iniţială, conţinutul de H_2O scade rapid, punctul de rouă atingând valori $t_{H_2O} \approx +2,5°C$ la acetat şi $t_{H_2O} \approx -1°C$ la acetonă, după circa 1 oră de la instilarea cementului. Simultan are loc şi scăderea conţinutului de CO_2, dar mai lent la acetat, a cărui cracare primară produce CO_2. Această scădere a conţinutului de CO_2 se produce, în special, din momentul în care începe să scadă şi metanul, cele două componente consumându-se reciproc prin reacţia $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$, confirmată şi de creşterea conţinutului de hidrogen din acelaşi moment de timp.

În concluzie, se poate afirma că echilibrarea atmosferei de carburare are loc după circa 1 h (în condiţiile concrete ale experienţelor) şi este ilustrată de constanţa relativă a potenţialelor de carbon determinate pe folii la valori de circa 1,15% C la acetat şi de $1,12 \div 1,17$% C la acetonă. Din acest moment controlul atmosferei se poate face prin punctul de rouă, sau -aşa cum s-a arătat mai târziu- mult mai precis, prin tensiunea electrică la sonda de oxigen.

Experienţele ulterioare [5] au arătat că, din momentul stabilizării compoziţiei atmosferei şi a potenţialului de carbon, conţinutul de metan este cu mult sub

cel de 4% (la acetatul de etil) sau de 9% (la acetonă), fiind situat în jur de 1%. Astfel, într-o experienţă efectuată într-un cuptor cu retortă cu $V = 3,5\,m^3$ şi cu suprafaţa pieselor carburate $F = 8\ m^2$ (raport $F/V = 2,285\ m^2/m^3$), la temperatura de 925°C, cu un debit de acetat de etil de 0,2 l/h, după o durată de carburare de 7 h, s-a obţinut o atmosferă cu 1,18% CH_4 şi potenţial de carbon $C_{pot} = 0,9\%$ C (determinat pe folie). Din acest moment s-a procedat la înlocuirea succesivă a acetatului de etil cu alte trei cementuri (acetonă, izopropanol şi etanol) pe perioade de câte 20 min, la sfârşitul cărora s-au efectuat măsurători ale compoziţiei şi potenţialului de carbon ale atmosferei. Rezultatele obţinute sunt centralizate în tabelul 16.

Tabelul 16

Influenţa tipului de cement asupra caracteristicilor atmosferei de carburare la procedeul metanol şi cementat ($T = 925°C$; $V = 3,5\ m^3$; $F = 8\ m^2$)

Cementul	$t_{carburare}$	Debit [l/h]	Caracteristici atmosferă			
			$\%CH_4$	$\%CO_2$	t_{H_2O} [°C]	% C_{folie}
Acetat de etil	7 h	0,20	1,18	0,387	3,5	0,90
Acetonă	7 h ÷ 7 h 20 min	0,15	1,03-1,17	0,358	3,4	0,88
Etanol	7 h 20 min ÷ 7 h 40 min	0,24	1,05-1,17	0,350	3,3	0,85
Izopropanol	7 h 40 min ÷ 8 h	0,16	0,87-1,05	0,350	3,2	0,87
Acetat de etil	8 h ÷ 8 h 20 min	0,20	0,9-1,05	0,380	3,3	0,87

Autorii explică aceste rezultate prin faptul că, în cursul carburării cu atmosfera stabilizată randamentul reacţiilor de carburare pură creşte în detrimentul reacţiilor de descompunere, ceea ce reduce în mod corespunzător -dar nu anulează- formarea de metan prin reacţii succesive de tipurile:

$$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow [C] + CO_2 + 2CH_4 \quad \text{(la acetat de etil);}$$

$$CH_3COCH_3 \rightarrow H_2 + 2CH_3- + CO + H_2 \rightarrow CO + 2CH_4 \quad \text{(la acetonă).}$$

Prin creşterea temperaturii de carburare la 960°C, conţinutul de metan se reduce şi mai mult, ajungând la $0,4 \div 0,7\%$ CH_4, indiferent de tipul de cement folosit, aşa cum se constată din figura 41, pentru cazul unei alte experienţe în care, inainte şi după instilarea timp de circa 50 s a unui tip de cement, s-a instilat (timp de circa 350 s) numai metanol (cu un debit de 500 g/h).

Diferenţierea dintre reacţiile de carburare şi cele de descompunere s-a pus şi mai bine în evidenţă printr-o ultimă experienţă, efectuată într-un cuptor cu retortă cu $V = 2\ m^3$, în care s-au încărcat piese cu suprafaţa de carburare

$F = 4,5\ \mathrm{m}^2$; $(F/V = 2,25\ \mathrm{m}^2/\mathrm{m}^3)$ şi s-a efectuat carburarea la 895°C, cu instilare de metanol şi acetat de etil.

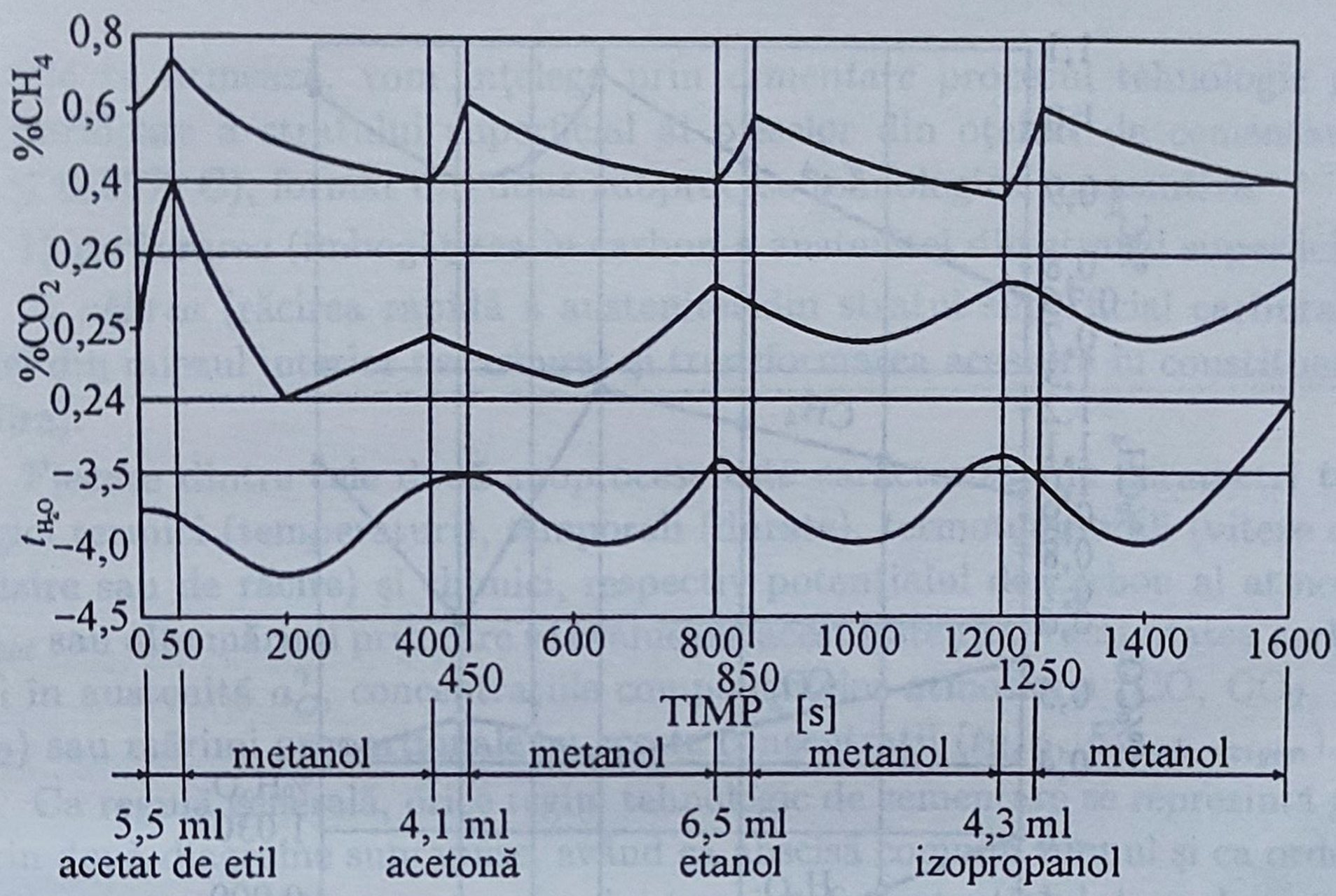


Figura 41. Influenţa adaosurilor echivalente de cement asupra conţinuturilor de CH_4; CO_2 şi H_2O din atmosfera de carburare ($T = 960$°C; $V = 3,5\ \mathrm{m}^3$; $F = 3,4\ \mathrm{m}^2$; $F/V \approx 1$ şi $t = 10\ \mathrm{h} + 1600\ \mathrm{s}$)

Într-o etapă preliminară de 2 h s-a reglat potenţialul de carbon la $C_{pot} = 0,76\%$ C, după care s-a mărit lent debitul de acetat, în aşa fel încât după 3 h s-a atins $C_{pot} = 1,07\%$C. Din acest moment, s-a tăiat adaosul de acetat, în cuptor fiind instilat numai metanolul cu un debit de 0,7 l/h, ceea ce a condus la scăderea potenţialului de carbon la $C_{pot} = 0,91\%$ C. În etapa finală, s-a instilat din nou acetat pentru a se mări potenţialul de carbon la $C_{pot} \approx 1\%$ C. Pe tot parcursul experienţei s-au măsurat conţinuturile de CH_4, CO_2 şi H_2O, precum şi potenţialul de carbon, rezultatele obţinute fiind sistematizate în figura 42, într-o formă mai accesibilă decât aceea dată în lucrarea respectivă [5].

Din figura 42, rezultă că punctul de rouă şi conţinutul de CO_2 au variaţii inverse cu ale C_{pot}, reflectând în mod fidel evoluţia acestuia, ceea ce este o dovadă indirectă a stabilităţii şi echilibrului atmosferei, chiar în condiţiile introducerii, întreruperii sau variaţiei continue a adaosului de cement. În schimb, conţinutul de CH_4 urmează fidel variaţia potenţialului de carbon şi rămâne în limite scăzute ($0,6 \div 1,25\%$ CH_4), în care nu se poate asigura carburarea prin reacţia de descompunere directă $CH_4 \rightarrow [C] + 2H_2$. Aceasta este o dovadă clară a faptului că, reacţiile de carburare mai rapide şi mai probabile sunt cele prin

descompunerea oxidului de carbon ($2CO \rightarrow [C] + CO_2$) sau prin reacţia gazului de apă ($CO + H_2 \rightarrow [C] + H_2O$).

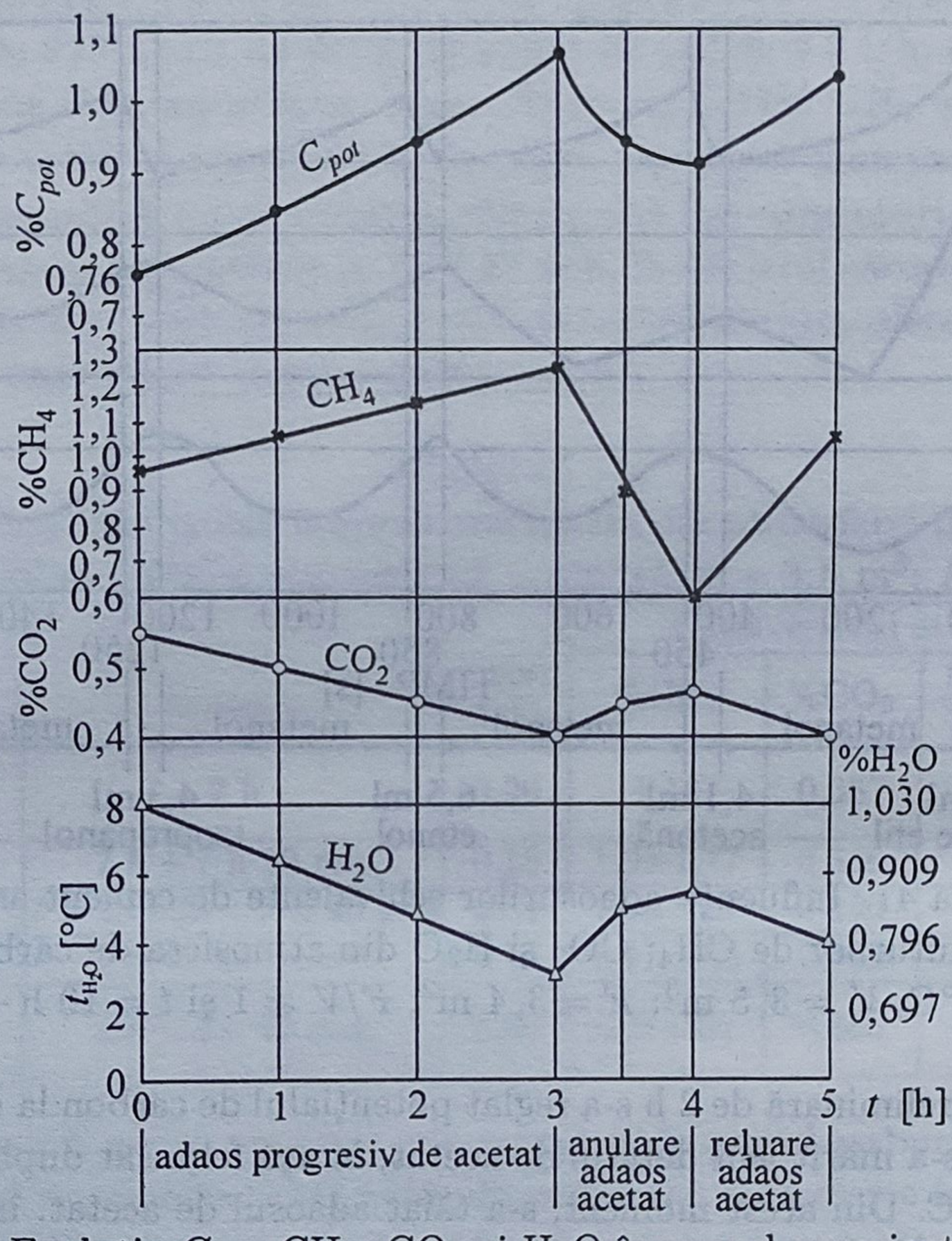


Figura 42. Evoluţia C_{pot}, CH_4, CO_2 şi H_2O în cursul experienţei efectuate la 895°C cu instilare de metanol şi acetat (preucrare după [5])

Aceste reacţii nu sunt perturbate nici de formarea de CH_4 prin descompunerea cementului şi nici prin consumarea acestuia prin reacţiile cu H_2O şi CO_2 la readmisia cementului cu formare de CH_4, care acţionează ca un "tampon" de carbon.

În plus, creşterea raportului F/V necesită un consum mai mare de cement, ceea ce măreşte excesul de CH_4 şi -cu toate acestea- nu afectează sensibil relaţia dintre mărimea de control (în special t_{H_2O} şi, mai ales, E_{sonda}) şi potenţialul de carbon al atmosferei (chiar la valori $F/V \approx 25$ m^2/m^3 incintă).

7 Regimuri tehnologice la cementarea oţelurilor cu instilare de metanol şi adaos de cement lichid

În cele ce urmează, vom înţelege prin *cementare* procesul tehnologic global de durificare a stratului superficial al pieselor din oţeluri de cementare (cu $C_0 \leq 0,25\%$ C), format din două subprocese tehnologice consecutive:

1) *carburarea* (îmbogăţirea în carbon a austenitei din stratul superficial);

2) *călirea* (răcirea rapidă a austenitei din stratul superficial carburat şi a celei din miezul interior necarburat şi transformarea acestora în constituenţi de călire).

Fiecare dintre cele două subprocese este caracterizat de parametri tehnologici termici (temperaturi), temporali (durate), termotemporali (viteze de încălzire sau de răcire) şi chimici, respectiv potenţialul de carbon al atmosferei C_{pot} sau alte mărimi prin care se evaluează acest potenţial: activitatea carbonului în austenită a_C^γ, concentraţiile componentelor atmosferei (CO, CO_2, H_2O, O_2) sau mărimi proporţionale cu aceste concentraţii (t_{H_2O}, $E_{sonda\ oxigen}$).

Ca regulă generală, orice regim tehnologic de cementare se reprezintă grafic prin două diagrame suprapuse, având ca abscisă comună timpul şi ca ordonate fie temperatura (diagrama regimului termic), fie potenţialul de carbon sau alt parametru chimic al atmosferei de carburare (diagrama regimului chimic).

În procedeul vechi de cementare prin instilarea unui singur lichid organic (petrol lampant, sintin), regimul chimic era caracterizat prin debitul de lichid care era reglat la valori diferite în diferitele etape succesive ale desfăşurării procesului. Ca exemplificare, în figura 43 (a, b) se prezintă diagramele regimurilor termic şi chimic ale unei şarje de piese din oţel 16MnCr5, cementată într-un cuptor vertical cu retortă, prin injectarea unui lichid (cement) neprecizat, cu ajutorul unei pompe speciale de dozaj fin.

În etapa I, pregătitoare, cuptorul este adus la temperatura de carburare de 900°C şi este alimentat timp de o oră cu un debit de lichid de 0,2 [l/h], destinat purjării incintei, respectiv înlocuirii aerului atmosferic cu o atmosferă relativ neutră în raport cu suprafaţa pieselor, care urmează a fi introduse în cuptor. La momentul de timp zero se procedează la încărcarea dispozitivului cu piese şi se trece la etapa a II-a, în care debitul de cement este mărit la 0,6 [l/h], cu scopul de a se trece la o atmosferă reducătoare, capabilă să preîntâmpine oxidarea suprafeţei pieselor. În această etapă, temperatura cuptorului scade relativ rapid -ca urmare a începerii încălzirii şarjei reci- şi apare pericolul de explozie, dacă temperatura ajunge sub cea de 780°C. Din acest motiv, pompa de dozare este prevăzută cu un dispozitiv de protecţie, care întrerupe automat injectarea de lichid atâta timp cât cuptorul şi piesele se află sub 780°C (etapa

a III-a).

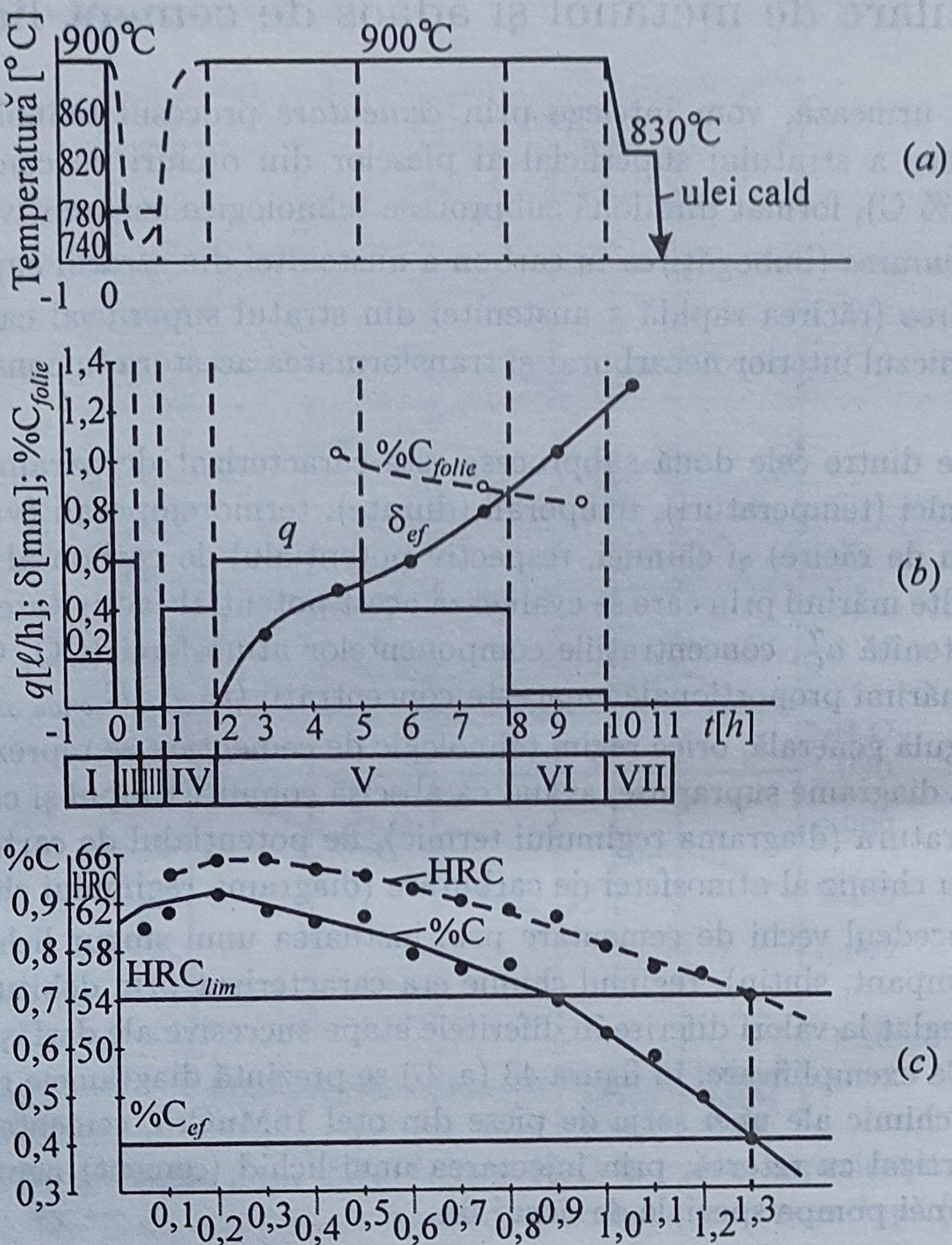


Figura 43. Regimul termic (a), regimul chimic (b) şi curbele de profil de carbon şi de duritate (c) la cementarea cu injectare de lichid organic singular. Prelucrare după lucrarea [2]

Din momentul în care piesele s-au încălzit şi ansamblul piese-incintă trece de 780°C, pompa reintră în funcţie şi alimentează incinta cu un debit de lichid de 0, 4 [l/h], care creează o atmosferă neutră, care -pe de o parte- evită oxidarea suprafeţei pieselor şi -pe de altă parte- nu produce, încă, un efect de carburare semnificativ pe măsură ce cuptorul şi piesele se încălzesc până la temperatura de carburare de 900°C (etapa a IV-a).

Din momentul atingerii temperaturii de 900°C începe etapa a V-a de car-

burare activă, la începutul căreia debitul de lichid este mărit la 0,6 [l/h], pe o durată de 3 h, cu scopul de a crea o atmosferă mai bogată în CO şi H_2, capabilă să asigure transferul rapid de carbon pe suprafaţa pieselor şi difuzia corespunzătoare în adâncime. În această etapă, potenţialul de carbon -determinat cu folie din oţelul supus carburării- este de circa 1,05% C, fiind situat sub limita de apariţie a funinginii (circa 1,2% C). Pentru a se evita acest fenomen şi ţinând seama şi de scăderea continuă a vitezei de transfer superficial de carbon, se trece la scăderea debitului de lichid de la 0,6 [l/h] la 0,4 [l/h], pe o durată de încă 3 h de carburare activă.

Ca urmare a acestei scăderi de debit, potenţialul de carbon din etapa a V-a scade la circa 0,92% C în folie.

În etapa a VI-a, cu o durată de 2 h, se procedează la reducerea drastică a debitului de lichid la numai 0,05 [l/h], în acest timp transferul de carbon superficial fiind adus la un flux inferior celui de difuzie în adâncime. Mai mult decât atât, ca urmare a scăderii corespunzătoare a potenţialului de carbon al atmosferei (la circa 0,82% C în folie) este posibilă şi apariţia unui flux de carbon invers, din stratul superficial al pieselor spre atmosferă. În consecinţă, etapa a VI-a, numită etapă de difuzie, conduce la scăderea conţinutului de carbon în suprafaţă, simultan cu creşterea adâncimii stratului pe baza difuziei carbonului către interior.

În etapa a VII-a, cu durata de circa 1 oră, se încetează alimentarea cu lichid de carburare, se reduce temperatura de la 900°C la 830°C (temperatura de călire), se procedează la o egalizare termică a şarjei şi, în final, dispozitivul cu piese este transferat în bazinul de călire integrat al cuptorului şi este răcit în ulei cald (circa 80°C) şi este moderat agitat.

Pe diagrama regimului chimic din figura 43(b) este trasată şi curba de variaţie a adâncimii de cementare efectivă, măsurată pe probe prelevate la duratele de 3; 4,5; 6; 7,5 şi 9 h de la începutul carburării active izoterme la 900°C. Mersul acestei curbe arată că adâncimea de carburare efectivă (la $C_{ef} = 0,4\%$ C) creşte după legea $\delta = 0,3\sqrt{t}$ în etapa de carburare activă la $C_{pot_1} = 1,05\%$ C, după care are o creştere mai rapidă şi practic lineară cu timpul, de forma $\delta = 0,6 + 0,155t$- în etapa de difuzie cu $C_{pot_2} \approx 0,85\%$ C.

În figura 43 (c) sunt prezentate profilele de carbon şi de duritate finale obţinute prin cementarea efectuată în condiţiile regimurilor termic şi chimic detaliate mai sus. Ambele curbe indică o variaţie lentă cu distanţa de la suprafaţa probelor, avantajoasă pentru caracteristicile mecanice ale pieselor (rezistenţă la uzare, rezistenţă la rupere şi -mai ales- rezistenţă la oboseală).

Pe baza rezultatelor din cazul particular prezentat mai sus se ajunge la concluzia că regimul tehnologic cel mai indicat pentru cementarea prin instilare de metanol şi cement lichid este acela cu două trepte de carburare (carburare

activă + difuzie) şi călire directă, cu precizarea că regimul chimic este condus mai precis prin utilizarea de mijloace de măsurare şi reglare superioare simplei reglări a debitelor de lichide.

Caracteristic pentru regimul de carburare cu două trepte este faptul că în prima treaptă se obţine un profil de carbon cu conţinut ridicat în suprafaţă şi cu o scădere rapidă către interior (ceea ce determină o adâncime de carburare totală sau efectivă relativ redusă), iar în a doua treaptă profilul de carbon are un conţinut mai scăzut în suprafaţă, dar cu o scădere mai lentă către interior (ceea ce determină o adâncime de carburare mai mare decât în prima treaptă). Pentru a se obţine aceste două profile de carbon diferite, în cele două trepte se lucrează cu regimuri chimice diferite şi de regulă cu regimuri termice identice sau -mai rar- diferite.

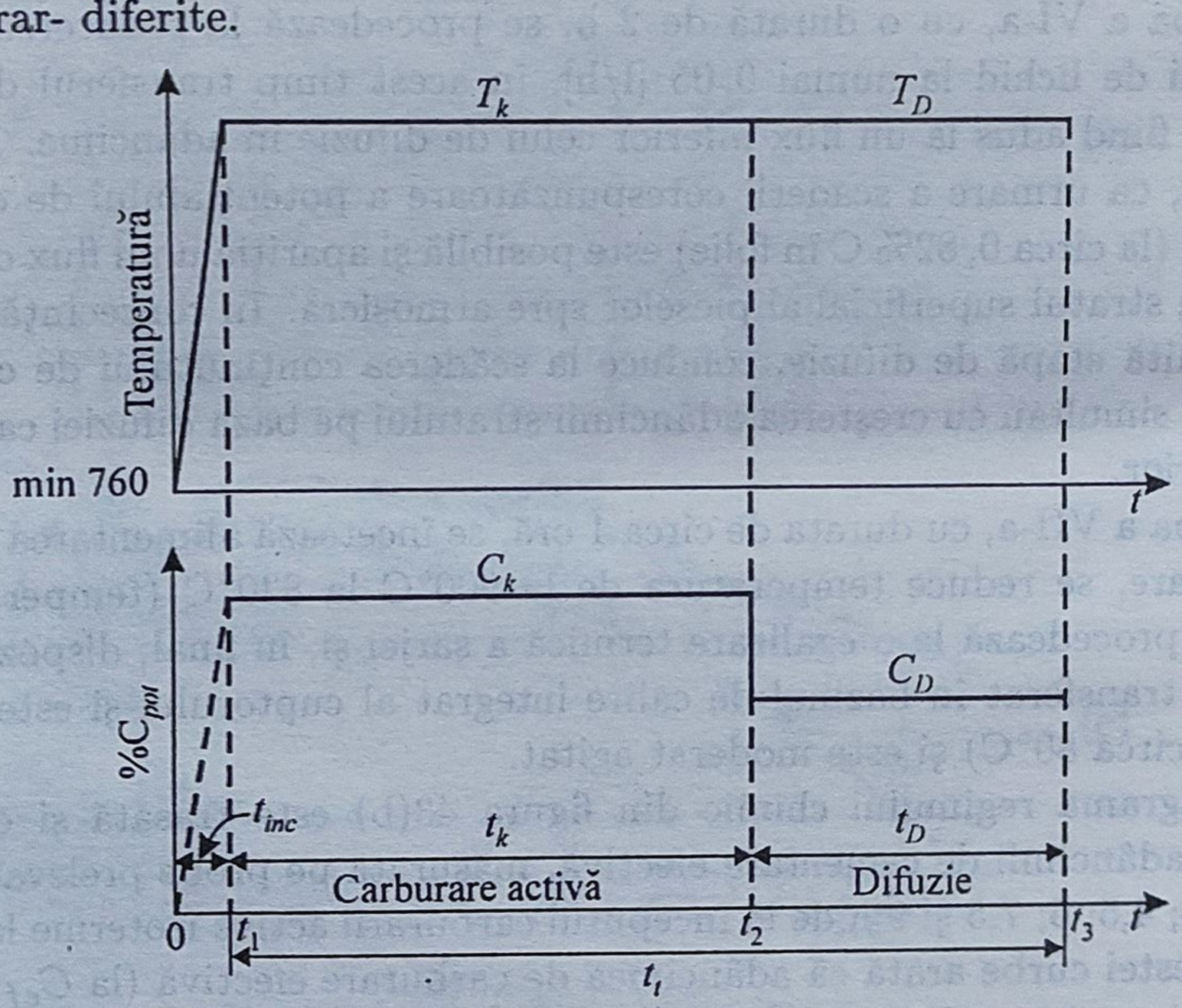


Figura 44. Schema regimului de carburare cu două trepte, la aceeaşi temperatură. T_k-temperatura de carburare activă; T_D-temperatura de difuzie; C_k-potenţial de carbon la carburarea activă; C_D-potenţial de carbon în etapa de difuzie; t_{inc}-durata de încălzire; t_k-durata de carburare activă; t_D-durata de difuzie; $t_t = t_k + t_D$-durata totală de carburare

În ceea ce priveşte regimul chimic, în treapta 1 (numită *treaptă de carburare activă*) se lucrează cu un potenţial de carbon C_{pot_k} ridicat, dar mai mic decât concentraţia de saturaţie în carbon a austenitei în raport cu grafitul C^G_{sat} (numită şi *limită de funingine*). În treapta 2 (numită *treaptă de difuzie*) se lucrează cu un potenţial de carbon $C_{pot_D} < C_{pot_k}$, a cărui valoare este egală

cu concentraţia în carbon eutectoidă sau uşor hipertectoidă a oţelului supus carburării.

În ceea ce priveşte regimul termic, în cele mai multe variante industriale, temperatura în cele două trepte este identică, respectiv $T_k = T_D = T_{carb}$ (în unele variante fiind posibilă şi situaţia $T_D < T_k$, cu T_D apropiată de temperatura de călire a stratului carburat). În figura 44 este dată reprezentarea grafică a regimului de carburare cu două trepte, cu precizarea parametrilor termici, temporali şi chimici caracteristici acestui regim pentru cazul $T_k = T_D$.

Problema centrală a regimului cu două trepte este aceea a calculării duratelor t_k, t_D şi $t_t = t_k + t_D$. O primă soluţie a acestei probleme a fost propusă de E. Harris în 1943, care a plecat de la ipoteza simplificatoare a profilului de carbon aproximat ca linear, atât în etapa de carburare activă cât şi în aceea de difuzie, completată cu ipoteza că în cursul etapei de difuzie carbonul difuzează exclusiv către interiorul stratului carburat. În plus, se consideră că procentul de carbon din suprafaţa pieselor este egal cu potenţialul de carbon al atmosferei, atât la sfârşitul etapei de carburare activă ($C_s = C_k$), cât şi la sfârşitul etapei de difuzie ($C_s = C_D$).

Schema geometrică este dată în figura 45. Schema este ilustrată pentru determinarea adâncimii de carburare efectivă la conţinutul de carbon C_{ef}.

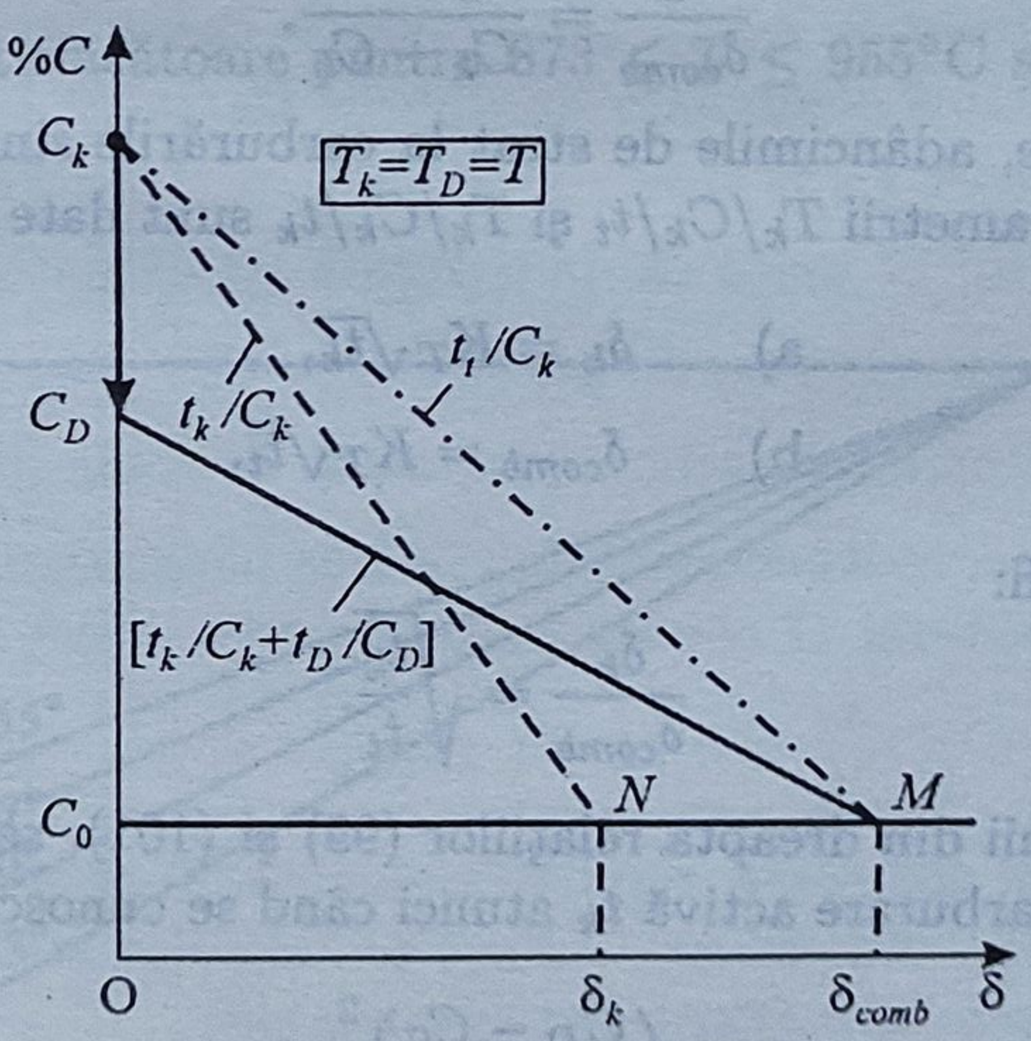


Figura 45. Profilele de carbon, aproximate ca lineare, corespunzătoare diferitelor combinaţii de potenţiale de carbon şi durate de carburare la carburarea în două trepte

Calculul începe cu stabilirea adâncimii de carburare δ_{comb} (totală sau efectivă) care trebuie obţinută la sfârşitul ciclului combinat cu două trepte

$C_k/t_k \to C_D/t_D$. Durata totală a acestui ciclu se consideră a fi egală cu durata de carburare singulară cu potenţialul de carbon C_k, ceea ce ar conduce la profilul de carbon linear notat cu t_t/C_k în figura 45.

În continuare, se consideră că etapa de carburare activă are loc la acelaşi potenţial de carbon C_k, dar cu o durată $t_k < t_t$, astfel că la sfârşitul acestei etape se obţine profilul de carbon linear, notat cu t_k/C_k în figura 45, şi conform căruia adâncimea de carburare efectivă după această etapă este δ_k. În final, se consideră că după etapa de carburare activă, potenţialul de carbon se scade instantaneu la valoarea C_D şi cu acest potenţial se efectuează etapa de difuzie cu o durată t_D, în cursul căreia adâncimea de carburare efectivă creşte de la δ_k la δ_{comb}, iar profilul de carbon linear final este cel notat cu $(t_k/C_k + t_D/C_D)$ în figura 45.

În cursul etapei de difuzie nu există aport de carbon din atmosferă, astfel încât masa de carbon Q_k transferată din atmosferă în strat în cursul etapei de carburare activă se redistribuie prin difuzie către interiorul stratului. Cum masa de carbon din strat este proporţională cu aria de sub curba (dreapta) de profil de carbon, rezultă, evident, că ariile triunghiurilor C_DC_0M şi C_kC_0N sunt egale, ceea ce conduce la următoarea relaţie între adâncimile de strat δ_k şi δ_{comb}:

$$\frac{\delta_k}{\delta_{comb}} = \frac{C_D - C_0}{C_k - C_0}. \tag{99}$$

Pe de altă parte, adâncimile de strat la carburările singulare izoterme caracterizate prin parametrii $T_k/C_k/t_t$ şi $T_k/C_k/t_k$ sunt date de relaţiile:

$$\begin{aligned} &\text{a)} \quad \delta_k = K_T\sqrt{t_k}, \\ &\text{b)} \quad \delta_{comb} = K_T\sqrt{t_t}, \end{aligned} \tag{100}$$

iar raportul lor va fi:

$$\frac{\delta_k}{\delta_{comb}} = \sqrt{\frac{t_k}{t_t}}. \tag{101}$$

Egalând termenii din dreapta relaţiilor (99) şi (101), se ajunge la expresia pentru durata de carburare activă t_k atunci când se cunosc C_k, C_D şi t_t:

$$t_k = \left(\frac{C_D - C_0}{C_k - C_0}\right)^2 \cdot t_t\,. \tag{102}$$

În final, ştiind că $t_t = t_k + t_D$, se ajunge şi la relaţia de determinare a duratei de difuzie:

$$t_D = \left[\left(\frac{C_k - C_0}{C_D - C_0}\right)^2 - 1\right] \cdot t_k. \tag{103}$$

Pentru determinarea duratei totale se pleacă de la relaţia (100b) scrisă sub forma:

$$t_t = \frac{\delta^2_{comb}}{K_T^2}. \tag{104}$$

La rândul său, coeficientul de temperatură K_T poate fi scris sub forma generală:

$$K_T = A \cdot 10^{-\frac{3720}{T}}, \tag{105}$$

cu T în $[K]$. Valoarea constantei A depinde de temperatura de carburare şi de potenţialul de carbon al atmosferei în etapa de carburare activă C_k.

Plecând de la datele furnizate de figura 33, prelucrate în funcţie de raportul

$$\theta_k = \frac{C_k}{C_{sat}}, \tag{106}$$

în care s-a luat $C_{sat} = 0,0032T - 1,69$ (cu T în °C), se ajunge la următoarea expresie orientativă pentru calculul constantei A:

$$A = (0,0037T + 0,7\theta_k - 3,49) \cdot 10^{\frac{3720}{T+273}}, \tag{107}$$

care dă rezultate satisfăcătoare pentru $873 \leq T \leq 955$°C şi $0,6 \leq \theta_k \leq 1,00$ (figura 46).

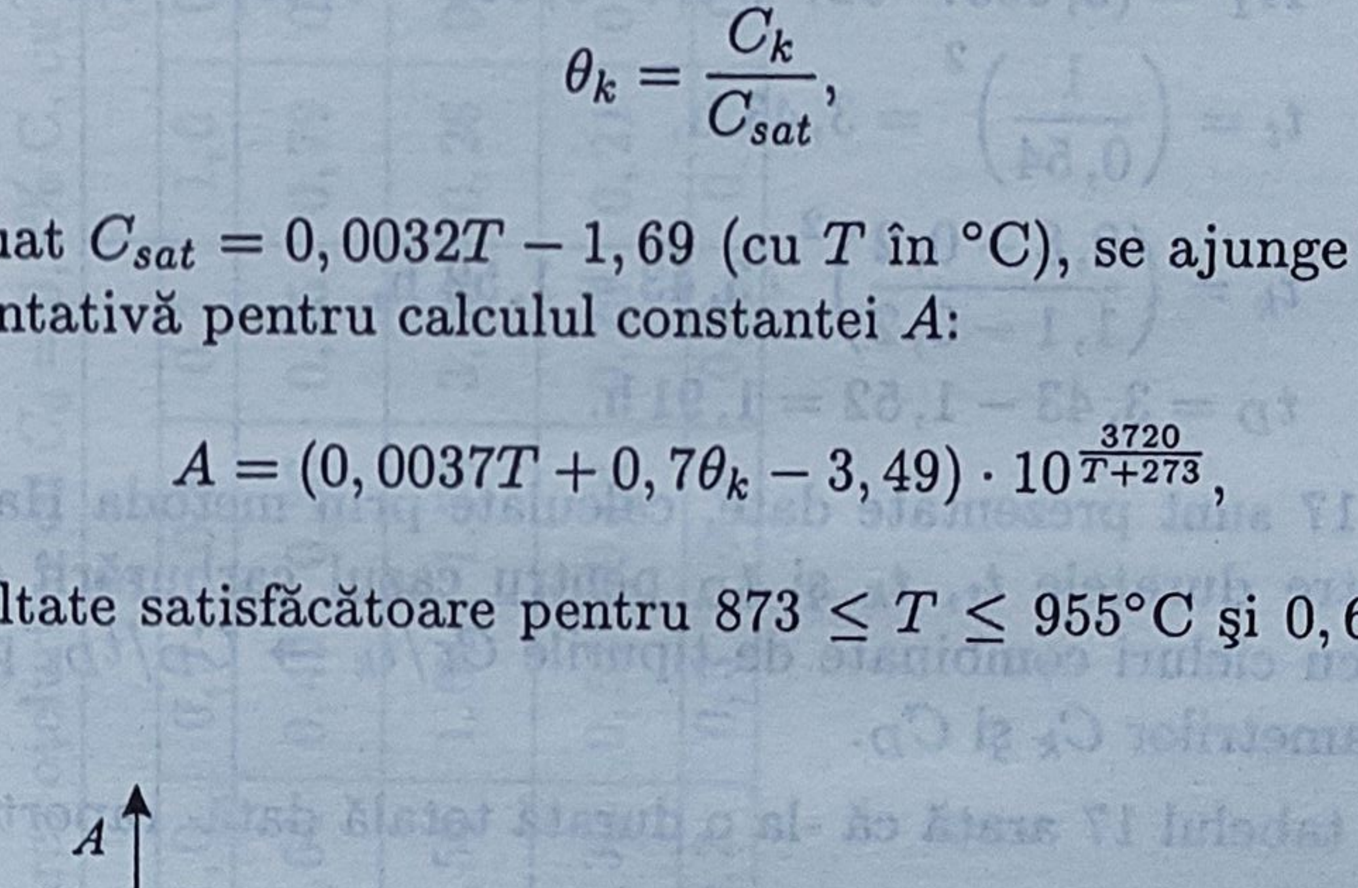


Figura 46. Dependenţa constantei A de temperatura de carburare şi de potenţialul de carbon C_k din etapa de carburare activă a ciclului combinat cu două trepte

Comparând relaţiile (105) şi (107), rezultă relaţia directă pentru K_T:

$$K_T = (0,0037T + 0,7\theta_k - 3,49). \tag{108}$$

Ca exemplificare a utilizării metodei Harris, să considerăm cazul carburării unui oţel cu $C_0 = 0,2\%$ C cu un ciclu combinat caracterizat prin parametrii $T_k = T_D = 927°\text{C}$, $C_k = 1,1\%$ C şi $C_D = 0,8\%$ C, care să conducă la un strat cu adâncimea $\delta_{comb} = 1$ mm, la $C_{ef} = 0,3\%$ C.

Algoritmul de calcul include următoarele etape succesive:

$$C_{sat} = 0,0032 \cdot 927 - 1,69 = 1,276\%\ \text{C},$$

$$\theta_k = \frac{1,1}{1,276} = 0,862,$$

$$K_T = (0,0037 \cdot 927 + 0,7 \cdot 0,862 - 3,49) = 0,54,$$

$$t_t = \left(\frac{1}{0,54}\right)^2 = 3,43\ \text{h},$$

$$t_k = \left(\frac{0,8 - 0,2}{1,1 - 0,2}\right)^2 \cdot 3,43 = 1,52\ \text{h},$$

$$t_D = 3,43 - 1,52 = 1,91\,\text{h}.$$

În tabelul 17 sunt prezentate date, calculate prin metoda Harris, privind rapoartele dintre duratele t_t, t_k şi t_D pentru cazul carburării oţelurilor cu $C_0 = 0,2\%$ C cu cicluri combinate de tipurile $C_k/t_k \to C_D/t_D$, pentru valori uzuale ale parametrilor C_k şi C_D.

Datele din tabelul 17 arată că -la o durată totală dată- raportul $\dfrac{t_D}{t_k}$ creşte rapid (practic, exponenţial) cu diferenţa $\Delta C = C_k - C_D$ şi cu atât mai mult, cu cât C_k este mai mare. În schimb, raportul $\dfrac{t_k}{t_t}$ scade liniar cu ΔC, această scădere fiind, practic, independentă de valoarea parametrului C_k. Pentru acest raport, datele din tabelul 17 conduc la relaţia orientativă

$$\frac{t_k}{t_t} \approx 0,88 - 1,13(C_k - C_D). \tag{109}$$

O abordare mai complexă a problemei a fost realizată de I.S. Kozlovskii ([41], [42]), care şi-a fundamentat analiza pe considerente teoretice referitoare la difuzia în stare solidă, preluate din lucrarea [43].

În această analiză se consideră că etapa de carburare activă se desfăşoară cu aport de carbon din atmosfera de carburare şi cu difuzia simultană a acestuia în interiorul stratului carburat, ecuaţia de bază a procesului având forma

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_k - C_0} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \tag{110}$$

Tabelul 17

Rapoarte între duratele t_i, t_K şi t_D la carburarea oţelurilor cu $C_0 = 0,2\%$ C, cu diferite cicluri cu două trepte (după Harris)

C_k	1,3				1,2				1,1				1,0		
C_D	1,0	0,9	0,8	0,7	1,0	0,9	0,8	0,7	1,0	0,9	0,8	0,7	0,9	0,8	0,7
$\frac{t_k}{t_i}$	0,53	0,40	0,30	0,21	0,64	0,49	0,36	0,25	0,79	0,60	0,44	0,31	0,77	0,56	0,62
$\frac{t_D}{t_k}$	0,89	1,50	2,33	3,76	0,56	1,04	1,78	3,00	0,26	0,66	1,27	2,22	0,30	0,78	1,64
$\frac{t_D}{t_i}$	0,47	0,60	0,70	0,79	0,36	0,51	0,64	0,75	0,21	0,40	0,56	0,69	0,23	0,44	0,38
$C_k - C_D$	0,3	0,4	0,5	0,6	0,2	0,3	0,4	0,5	0,1	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,3

cu $C_{(x,t)}$-concentraţia în carbon la timpul t, în punctul aflat la distanţa x de suprafaţa piesei; C_0-conţinutul de carbon iniţial al oţelului; C_k-conţinutul de carbon în suprafaţă, egal cu potenţialul de carbon în etapa de carburare activă; $0 < t < t_k$-durata etapei de carburare activă; $\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$; $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$-funcţia erorilor a lui Gauss.

În cursul acestei prime etape, în stratul carburat se acumulează o cantitate de carbon Q_k, dată de relaţia:

$$Q_k = 2(C_k - C_0)\sqrt{\frac{Dt_k}{\pi}}. \tag{111}$$

Etapa de difuzie se desfăşoară fără aport de carbon din atmosferă, cantitatea de carbon Q_k redistribuindu-se prin difuzie numai în interiorul stratului, în conformitate cu ecuaţia de bază:

$$C_{(x,t)} = C_0 + \frac{Q_k}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \tag{112}$$

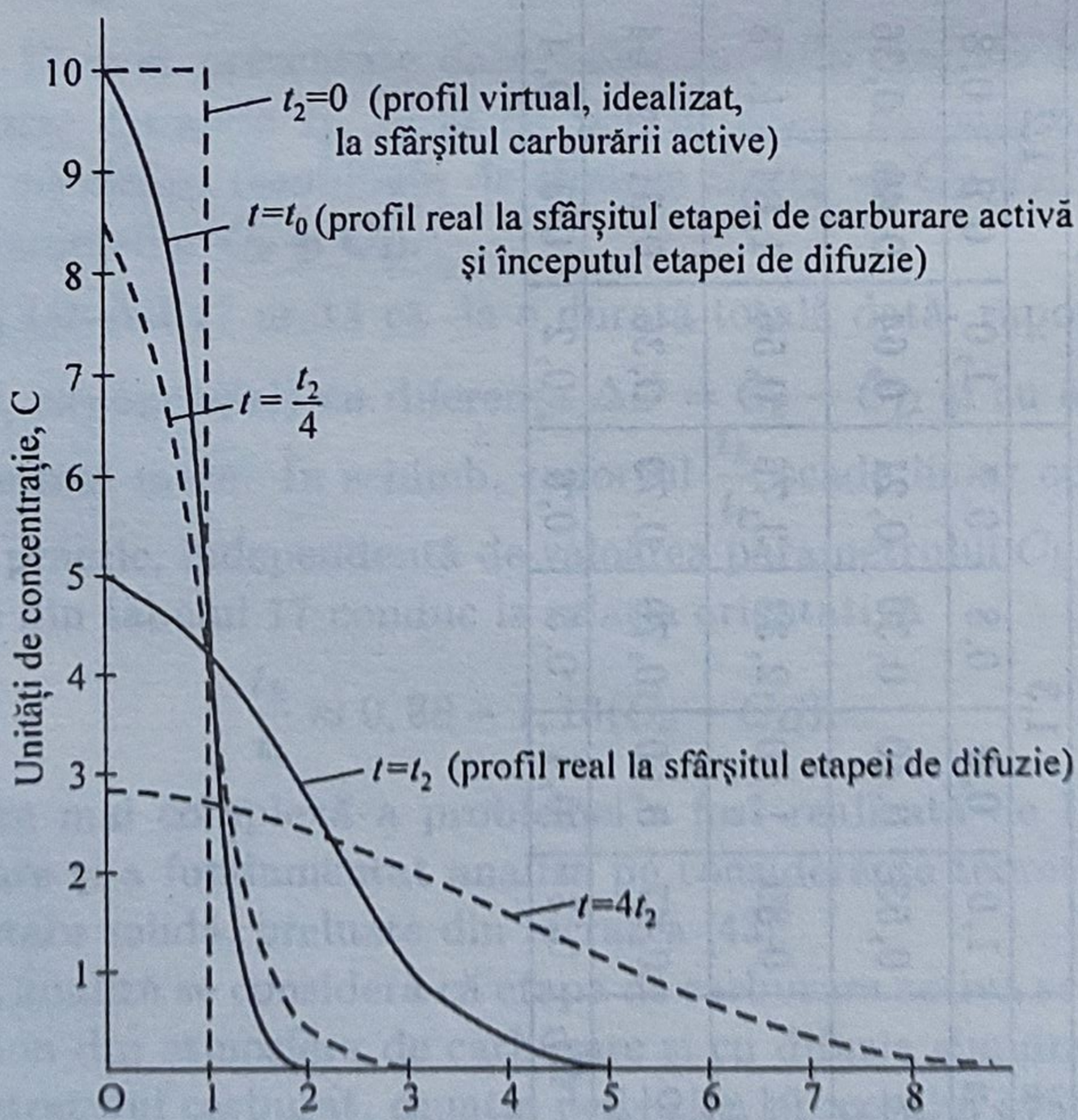


Figura 47. Schema profilelor de carbon ale stratului în cazul difuziei cu cantitatea de carbon Q_k dată

În acest caz, $0 < t < t_2$, cu t_2 o durată "ideală" a etapei de difuzie, care ar fi timpul scurs de la sfârşitul etapei de carburare activă, când profilul de carbon al stratului ar avea o formă idealizată, dreptunghiulară, corespunzătoare la $t_2 = 0$ (figura 47).

În realitate, profilul de carbon al stratului la sfârşitul etapei de carburare activă are forma corespunzătoare unei durate "virtuale" t_0, care a trecut din momentul $t_2 = 0$ şi care face parte, de fapt, din durata "ideală" de difuzie t_2. În acest fel, durata reală de difuzie este $t_D = t_2 - t_0$. Între duratele t_k, t_2, t_D şi t_0 există, deci, relaţia grafică din figura 48.

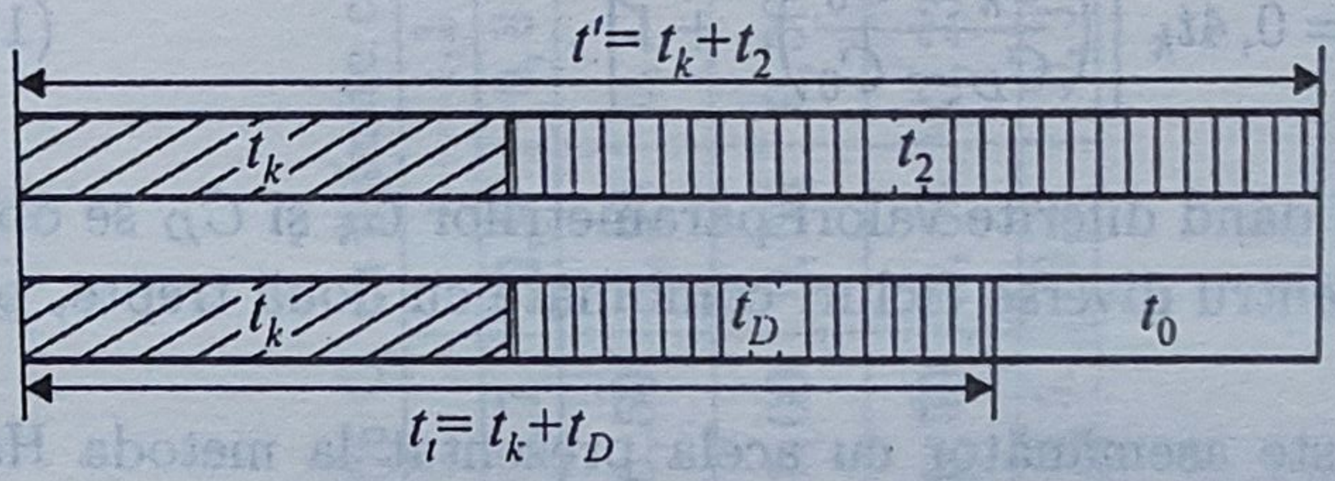


Figura 48. Relaţia grafică între duratele de carburare virtuale (idealizate) şi reale

Înlocuind (111) în (112), obţinem:

$$\frac{C_{(x,t)} - C_0}{C_k - C_0} = \frac{2}{\pi}\sqrt{\frac{t_k}{t_2}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt_2}\right). \tag{113}$$

Înlocuind $x = 0$ în relaţia (113), obţinem conţinutul de carbon la suprafaţă la sfârşitul etapei de difuzie, respectiv:

$$C_{(0,t_2)} = C_D = C_0 + \frac{2}{\pi}(C_k - C_0)\sqrt{\frac{t_k}{t_2}}, \tag{114}$$

din care se deduce raportul dintre durata de carburare activă şi durata "ideală" de difuzie

$$\frac{t_k}{t_2} = \frac{\pi^2(C_D - C_0)^2}{4(C_k - C_0)^2} \approx 2,5\left(\frac{C_D - C_0}{C_k - C_0}\right)^2. \tag{115}$$

Pentru a trece la utilizarea duratei reale de difuzie ($t_D = t_2 - t_0$), s-au efectuat o serie de experienţe din care a rezultat că durata "virtuală" t_0 este o fracţie practic constantă din durata de carburare activă, t_k, respectiv

$$t_0 \approx 0,6t_k \tag{116}$$

astfel încât

$$t_2 = t_D + 0,6t_k \tag{117}$$

şi, înlocuind (117) în (115), se ajunge la expresia duratei reale de difuzie în funcţie de C_0, C_k, C_D şi t_k

$$t_D = t_k \left[0,4 \left(\frac{C_k - C_0}{C_D - C_0} \right)^2 - 0,6 \right]. \tag{118}$$

Întrucât durata totală a ciclului combinat este $t_t = t_k + t_D$, din relaţia (118), obţinem expresia acestei durate în funcţie de C_0, C_k, C_D şi t_k:

$$t_t = 0,4 t_k \left[\left(\frac{C_k - C_0}{C_D - C_0} \right)^2 + 1 \right]. \tag{119}$$

Luând $C_0 = 0,2\%$ C şi dând diferite valori parametrilor C_k şi C_D se obţin rapoartele t_t/t_k şi t_D/t_k pentru diverse cicluri combinate cu două trepte, precizate în tabelul 18.

Algoritmul de calcul este asemănător cu acela prezentat la metoda Harris, astfel încât se ajunge la aceeaşi durată totală a ciclului, dar la rapoarte diferite între duratele parţiale (t_D/t_k) şi între acestea şi durata totală (t_k/t_t, t_D/t_t). Astfel, pentru exemplul dat la ilustrarea metodei Harris, se obţin duratele $t_t = 3,43$ h, $t_k = 2,64$ h (în loc de 1,52 h) şi $t_D = 0,79$ h (în loc de 1,91 h).

Din tabelul 18 se constată că -la fel ca la metoda Harris- raportul t_D/t_k creşte rapid cu diferenţa $\Delta C = C_k - C_D$, depinzând şi de parametrul C_k, pe când raportul t_k/t_t scade uşor şi liniar cu ΔC, independent de valoarea mărimii C_k, ecuaţia dreptei având expresia

$$\frac{t_k}{t_D} \approx 1,16 - 1,2(C_k - C_D). \tag{120}$$

În figura 49 este prezentată dependenţa rapoartelor t_D/t_k şi t_k/t_t de $\Delta C = (C_k - C_D)$ pentru cele două metode de calcul, din care rezultă clar faptul că în metoda Harris, ambele rapoarte au valori mai mari (în special raportul t_D/t_k).

Pentru o ilustrare mai completă a regimului de carburare cu două trepte, vom prezenta, în continuare, cazul unor probe dintr-un oţel 0,2% C, carburat la $T_k = T_D = 920°$C la adâncimea de strat totală $\delta_{tot} = \delta_{0,2\%\ C} = 1,43$ mm, cu trei regimuri chimice diferite:

a) regim singular cu $C_{pot} = C_k = 1,2\%$ C/t_t;
b) regim singular cu $C_{pot} = C_D = 0,9\%$ C/t_t;
c) regim combinat cu două trepte, cu $C_k = 1,2/t_k + C_D = 0,9/t_D$.

Tabelul 18

Rapoarte între duratele t_k, t_D şi t_t la carburarea oţelurilor cu $C_0 = 0,2\%$ C, cu diferite cicluri cu două trepte (după Kozlovskii)

C_k	1,3				1,2				1,1			1,0		
C_D	1,0	0,9	0,8	0,7	1,0	0,9	0,8	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	0,7	0,6
$\frac{t_k}{t_t}$	0,87	0,72	0,57	0,43	0,98	0,82	0,66	0,50	0,94	0,77	0,59	0,90	0,70	0,50
$\frac{t_D}{t_k}$	0,15	0,39	0,75	1,32	0,02	0,22	0,51	1,00	0,06	0,30	0,70	0,11	0,43	1,00
$\frac{t_D}{t_t}$	0,13	0,28	0,43	0,57	0,02	0,18	0,34	0,50	0,06	0,23	0,41	0,10	0,30	0,50
$C_k - C_D$	0,3	0,4	0,5	0,6	0,2	0,3	0,4	0,5	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4

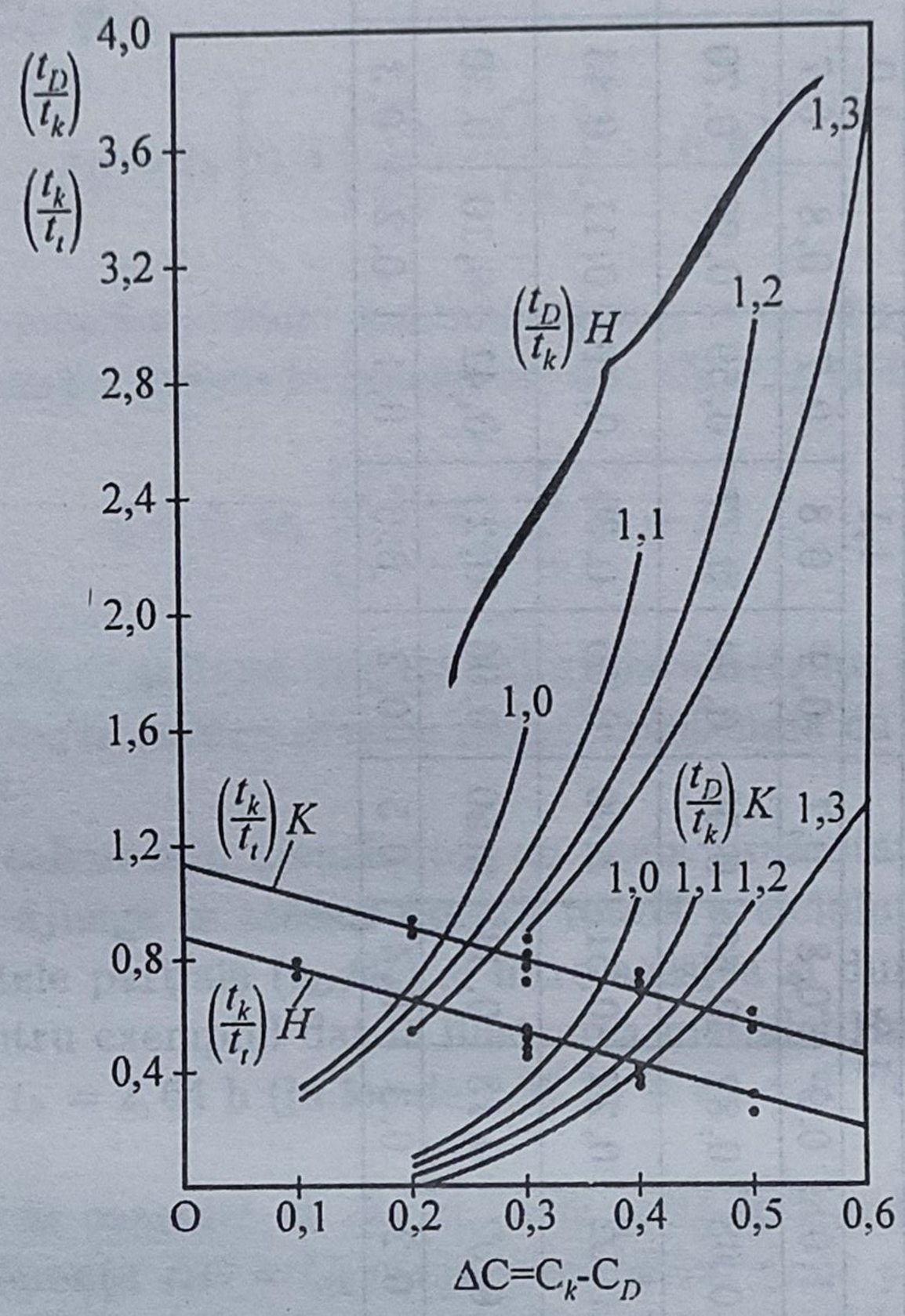


Figura 49. Variaţia rapoartelor t_D/t_k şi t_k/t_t cu diferenţa de potenţiale $\Delta C = C_k - C_D$ în cazul metodelor Harris (indice H) şi Kozlovskii (indice K)

Pentru a calcula duratele de carburare în cele trei cazuri, se calculează, succesiv:

$$C_{sat_{920^\circ C}} = 0,0032 \cdot 920 - 1,69 = 1,254\%\ \text{C},$$

$$\theta_k^{1,2C} = \frac{1,2}{1,254} = 0,957 \quad \text{şi} \quad \theta_k^{0,9C} = \frac{0,9}{1,254} = 0,717,$$

$$K_T^{1,2C} = 0,0037 \cdot 920 + 0,7 \cdot 0,957 - 3,49 = 0,584,$$

$$K_T^{0,9C} = 0,0037 \cdot 920 + 0,7 \cdot 0,717 - 3,49 = 0,416.$$

Durata totală de carburare pentru regimul singular cu $C_k = 1,2\%$ C, utilizată ca durată totală şi în ciclul singular cu $C_k = C_D = 0,9\%$ C,

$$t_t = \left(\frac{1,43}{0,584}\right)^2 = 6 \text{ h}.$$

Tabelul 18

Rapoarte între duratele t_k, t_D şi t_t la carburarea oţelurilor cu $C_0 = 0,2\%$ C, cu diferite cicluri cu două trepte (după Kozlovskii)

C_k	1,3				1,2				1,1			1,0		
C_D	1,0	0,9	0,8	0,7	1,0	0,9	0,8	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	0,7	0,6
$\frac{t_k}{t_t}$	0,87	0,72	0,57	0,43	0,98	0,82	0,66	0,50	0,94	0,77	0,59	0,90	0,70	0,50
$\frac{t_D}{t_k}$	0,15	0,39	0,75	1,32	0,02	0,22	0,51	1,00	0,06	0,30	0,70	0,11	0,43	1,00
$\frac{t_D}{t_t}$	0,13	0,28	0,43	0,57	0,02	0,18	0,34	0,50	0,06	0,23	0,41	0,10	0,30	0,50
$C_k - C_D$	0,3	0,4	0,5	0,6	0,2	0,3	0,4	0,5	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4

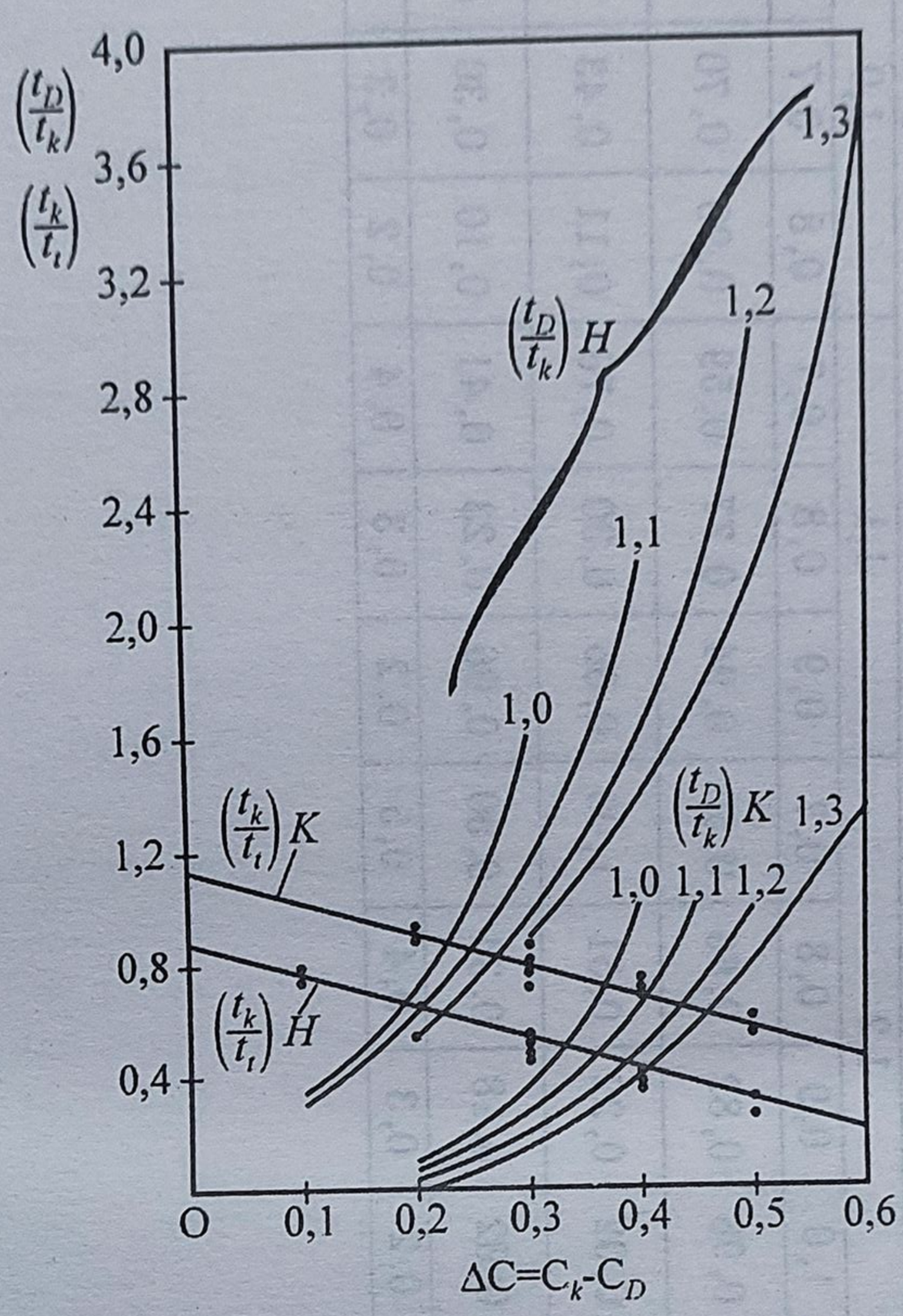


Figura 49. Variaţia raportoartelor t_D/t_k şi t_k/t_t cu diferenţa de potenţiale $\Delta C = C_k - C_D$ în cazul metodelor Harris (indice H) şi Kozlovskii (indice K)

Pentru a calcula duratele de carburare în cele trei cazuri, se calculează, succesiv:

$$C_{sat_{920^\circ C}} = 0,0032 \cdot 920 - 1,69 = 1,254\%\ \text{C},$$

$$\theta_k^{1,2C} = \frac{1,2}{1,254} = 0,957 \quad \text{şi} \quad \theta_k^{0,9C} = \frac{0,9}{1,254} = 0,717,$$

$$K_T^{1,2C} = 0,0037 \cdot 920 + 0,7 \cdot 0,957 - 3,49 = 0,584,$$

$$K_T^{0,9C} = 0,0037 \cdot 920 + 0,7 \cdot 0,717 - 3,49 = 0,416.$$

Durata totală de carburare pentru regimul singular cu $C_k = 1,2\%$ C, utilizată ca durată totală şi în ciclul singular cu $C_k = C_D = 0,9\%$ C,

$$t_t = \left(\frac{1,43}{0,584}\right)^2 = 6 \text{ h}.$$

Pentru această durată se poate calcula adâncimea totală în cazul ciclului singular cu $C_k = C_D = 0,9\%$ C, $\delta_{sing} = 0,416\sqrt{6} = 1,02$ mm.

Duratele pentru regimul combinat, calculate prin metodele Harris şi Kozlovskii:

Harris	Kozlovskii
$t_t = 6$ h	$t_t = 6$ h
$t_k = \left(\frac{0,9-0,2}{1,2-0,2}\right)^2 \cdot 6 = 2,94 \approx 3$ h	$t_k = \frac{6}{0,4\left(\frac{1,2-0,2}{0,9-0,2}\right)^2 + 1} = 4,93 \approx 5$ h
$t_D = 6 - 3 = 3$ h	$t_D = 6 - 5 = 1$ h

Curbele de profil de carbon reale, obţinute prin analiza de şpanuri succesive ale probelor carburate cu regimurile a), b) şi c) (după metoda Kozlovskii) sunt prezentate în figura 50.

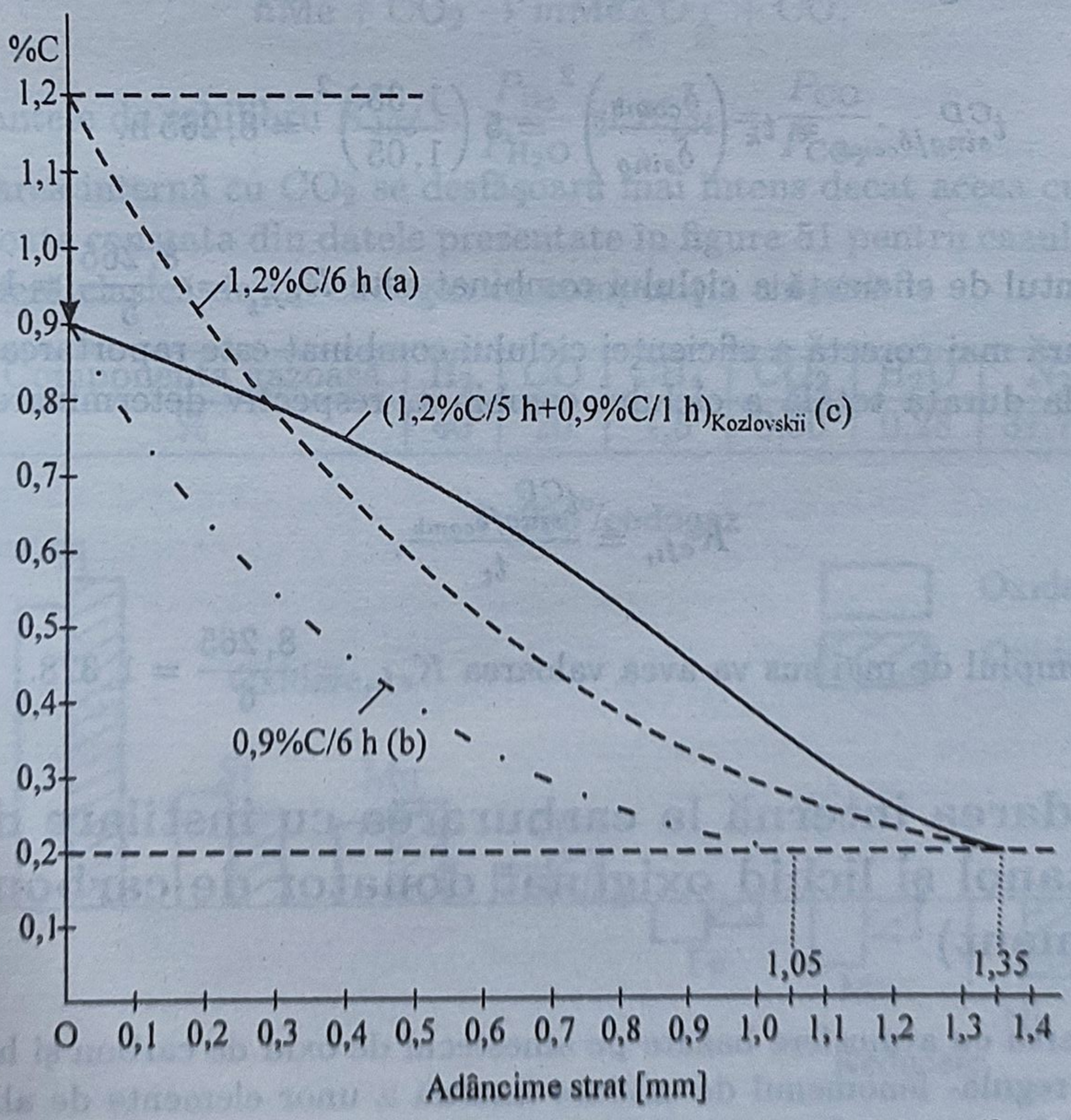


Figura 50. Profile de carbon reale după carburarea cu regimurile singulare a) şi b) şi regimul c) cu două trepte

Din figura 50 se constată că profilele de carbon reale conduc la adâncimi apropiate de cele prognozate. De asemenea, se remarcă diferenţa de alură a profilului de carbon după carburările singulare (a,b) şi după regimul cu două trepte c).

Pentru a determina eficienţa ciclurilor combinate (în două trepte) în raport cu cele singulare, Kozlovskii calculează durata

$$t^{CD}_{sing/\delta_{comb}} = t_k \left(\frac{\delta_{comb}}{\delta^{CD}_{sing}} \right)^2 = t_k K_{ef}, \tag{121}$$

în care δ^{CD}_{sing} este adâncimea după ciclul singular cu $C_{pot} = C_D$, iar $t^{CD}_{sing/\delta_{comb}}$ este durata de carburare cu un ciclu singular la temperatura $T_k = T_D = T$ şi cu $C_{pot} = C_D$, care ar conduce la adâncimea de carburare δ_{comb}, obţinută atât prin carburarea în două trepte, cât şi în carburarea singulară cu $C_{pot} = C_k$.

În cazul din figura 50, avem $\delta_{comb} = 1,35$ mm şi $\delta_{sing} = 1,05$ mm, astfel că:

$$t^{CD}_{sing/\delta_{comb}} = t_k \left(\frac{\delta_{comb}}{\delta_{sing}} \right)^2 = 5 \left(\frac{1,35}{1,05} \right)^2 = 8,265\,\text{h},$$

iar coeficientul de eficienţă a ciclului combinat este $K_{ef_{t_k}} = \dfrac{8,265}{5} = 1,653$.

O măsură mai corectă a eficienţei ciclului combinat este raportarea duratei $t^{CD}_{sing/\delta_{comb}}$ la durata totală a ciclului combinat, respectiv determinarea coeficientului

$$K_{ef_{t_t}} = \frac{t^{CD}_{sing/\delta_{comb}}}{t_t}, \tag{122}$$

care în exemplul de mai sus va avea valoarea $K_{ef_{t_t}} = \dfrac{8,265}{6} = 1,378$.

8 Oxidarea internă la carburarea cu instilare de metanol şi lichid oxigenat donator de carbon (cement)

La carburarea cu atmosfere bazate pe amestecul de oxid de carbon şi hidrogen apare -de regulă- fenomenul de oxidare internă a unor elemente de aliere din oţel cu afinitate mare faţă de oxigen. Astfel de elemente pot fi Ti, Si, Mn şi Cr, care formează oxizii stabili cu caracteristicile prezentate în tabelul 19, în

ordinea descreşterii afinităţii faţă de oxigen.

Tabelul 19

Caracteristicile unor oxizi de elemente de aliere din oţeluri

Elementul	Ti	Si	Cr	Mn	Fe
Oxidul stabil	TiO_2	SiO_2	Cr_2O_3	Mn_2O_3	FeO
ΔG^0_{298k} [Kcal/molO_2]	106	102	84	70	59
ρ [g/cm^3]	4,24	2,65	5,21	4,94	5,70
T_{top} [°C]	1855	1720	2300	1350	1641(descomp)

Oxidarea internă în cursul carburării are loc prin reacţiile elementelor de aliere metalice (Me) cu componentele oxidante din atmosfera de carburare (H_2O, CO_2) conform reacţiilor:

$$n\mathrm{Me} + \mathrm{H_2O} \rightarrow m\mathrm{Me}_{\frac{n}{m}}\mathrm{O}_{\frac{1}{m}} + \mathrm{H_2} \tag{123}$$

$$n\mathrm{Me} + \mathrm{CO_2} \rightarrow m\mathrm{Me}_{\frac{n}{m}}\mathrm{O}_{\frac{1}{m}} + \mathrm{CO}, \tag{124}$$

cu constantele de echilibru $K_{123} = \dfrac{P_{\mathrm{H_2}}}{P_{\mathrm{H_2O}}}$ şi $K_{124} = \dfrac{P_{\mathrm{CO}}}{P_{\mathrm{CO_2}}}$.

Oxidarea internă cu CO_2 se desfăşoară mai intens decât aceea cu H_2O, aşa cum se poate constata din datele prezentate în figura 51 pentru cazul carburării în atmosferă clasică de tip endogaz cu compoziţia chimică

Componenta gazoasă	H_2	CO	CH_4	CO_2	H_2O	N_2
%	40	20	1,5	0,50	0,28	37,72

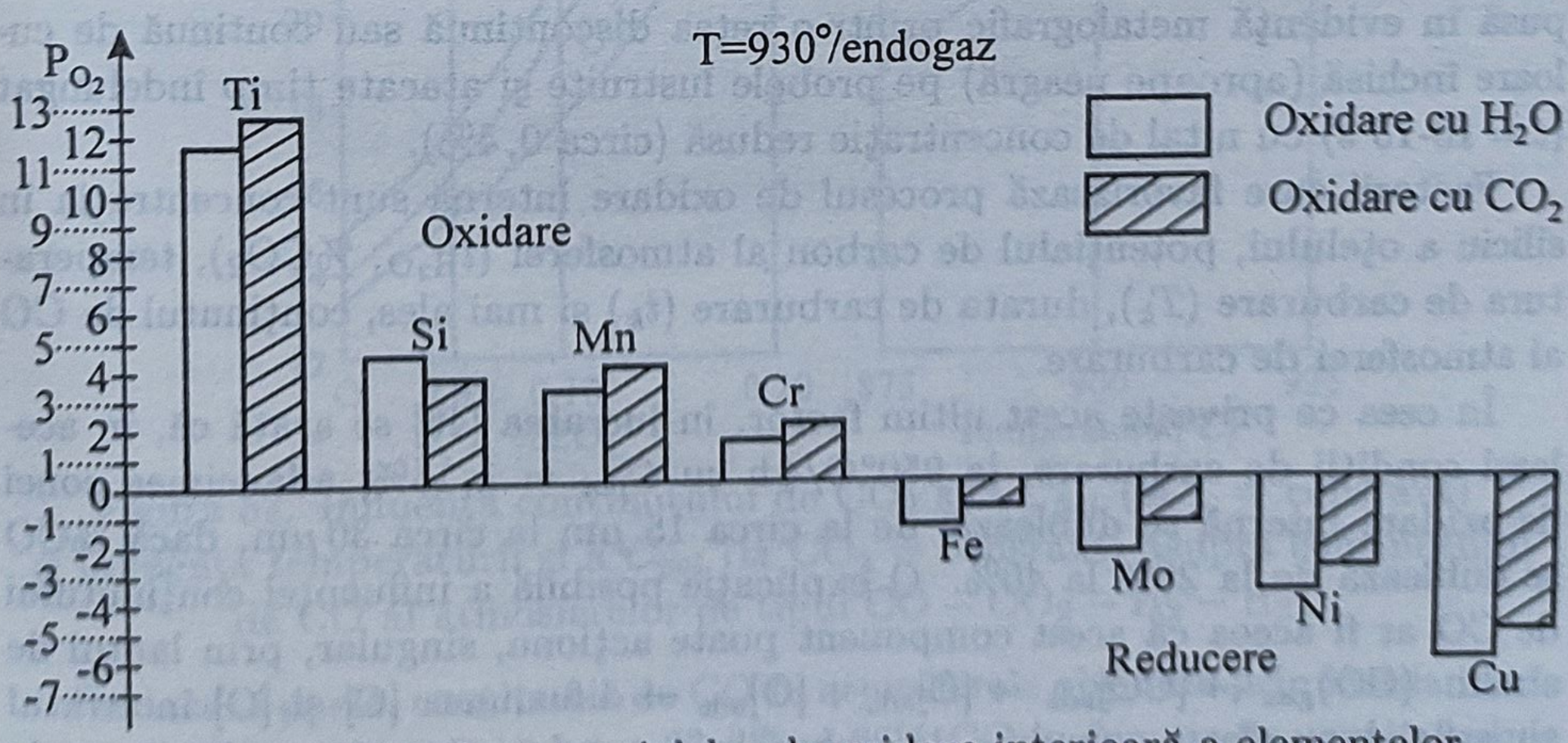


Figura 51. Valorile potenţialelor de oxidare interioară a elementelor de aliere din oţeluri, la carburarea în atmosferă ENDO la 930°C [45]

Din figura 51 se mai constată că alte elemente (inclusiv fierul) sunt reduse din oxizii lor, respectiv nu sunt -termodinamic- supuse fenomenului de oxidare interioară.

Procesul de oxidare interioară are loc în mai multe stadii:

1) apariţia de molecule de oxigen la interfaţa oţel/atmosferă;

2) adsorbţia acestor molecule;

3) disocierea în atomi (ioni) de oxigen;

4) difuzia atomilor (ionilor) în stratul exterior al oţelului;

5) reacţia oxigenului dizolvat cu elementele, de asemenea dizolvate în matricea metalică, cu formarea oxizilor stabili din tabelul 1. Stadiul cel mai lent este cel al difuziei oxigenului, a cărui viteză trebuie să depăşească pe aceea a difuziei elementelor de aliere.

Procesul are loc -preferenţial- de-a lungul limitelor de grăunţi de austenită, suprafeţe în care prezenţa vacanţelor în exces favorizează creşterea - cu câteva ordine de mărime- a coeficientului de difuzie şi a vitezei de difuzie a oxigenului. Aceste limite reprezintă, în fapt, frontul de reacţie de oxidare, în care apar oxizii metalici sub formă de particule fine înlănţuite, dispuse intergranular. Acesta este motivul pentru care unii cercetători consideră procesul ca fiind unul de oxidare intergranulară.

Efectul principal al oxidării interioare (intergranulare) este acela al scăderii concentraţiei elementelor de aliere respective (Si, Mn, Cr, eventual Ti în exces peste acela legat în nitruri sau carbonitruri şi dizolvat în austenită) în imediata apropiere a limitelor de grăunţi austenitici, ceea ce conduce -pe cale de consecinţă- la scăderea severă a călibilităţii oţelului în această zonă, în care constituentul de călire nu este martensita, ci troostita de călire. Troostita este pusă în evidenţă metalografic printr-o reţea discontinuă sau continuă de culoare închisă (aproape neagră) pe probele lustruite şi atacate timp îndelungat ($t = 10\text{-}15$ s) cu nital de concentraţie redusă (circa $0,4\%$).

Factorii care favorizează procesul de oxidare internă sunt concentraţia în siliciu a oţelului, potenţialul de carbon al atmosferei (t_{H_2O}, $\%CO_2$), temperatura de carburare (T_k), durata de carburare (t_k) şi mai ales, conţinutul de CO al atmosferei de carburare.

În ceea ce priveşte acest ultim factor, în lucrarea [46] se arată că, în aceleaşi condiţii de carburare, la 950°C/4 h cu $C_{pot} = 1,15\%$, adâncimea zonei de oxidare internă se dublează, de la circa 15 μm la circa 30 μm, dacă %CO se dublează de la 20% la 40%. O explicaţie posibilă a influenţei conţinutului de CO ar fi aceea că acest component poate acţiona, singular, prin lanţul de stadii: $(CO)_{gaz} \rightarrow [CO]_{ads} \rightarrow [C]_{ads} + [O]_{ads} \rightarrow$ difuziunea [C] şi [O] în stratul superficial, cu efecte cumulate de carburare a matricei şi oxidare a limitelor de grăunţi austenitici. În plus, creşterea concentraţiei de CO are şi un alt efect

negativ, deoarece din relaţia $C_{pot} \sim \frac{P_{CO}}{\sqrt{P_{O_2}}}$ rezultă că pentru a păstra C_{pot} în limitele precise, la creşterea P_{CO} corespunde o creştere semnificativă a P_{O_2}, ceea ce înseamnă, de fapt, o creştere a potenţialului de oxidare internă a atmosferei. Aşa se explică faptul că cea mai mică adâncime de oxidare internă apare la carburarea cu atmosfere in-situ, produse prin introducere simultană de gaz natural şi aer în incinta de carburare (când conţinutul de oxid de carbon este de circa $13,5 \div 17,5\%$ CO), iar cea mai mare adâncime la carburarea cu atmosfere in-situ produse cu introducerea simultană de metanol + azot (când conţinutul de oxid de carbon ajunge la circa 30% CO).

Prelucrarea diagramei de echilibru $CO - CO_2 - H_2 - H_2O$, aplicabilă la studiul termodinamic al atmosferelor pe bază de metanol şi acetonă, arată că procentul de oxid de carbon creşte la creşterea temperaturii şi a potenţialului de carbon (la CO_2 = constant) sau a potenţialului de carbon şi a conţinutului de CO_2 (la T = constant), aşa cum se constată din figura 52.

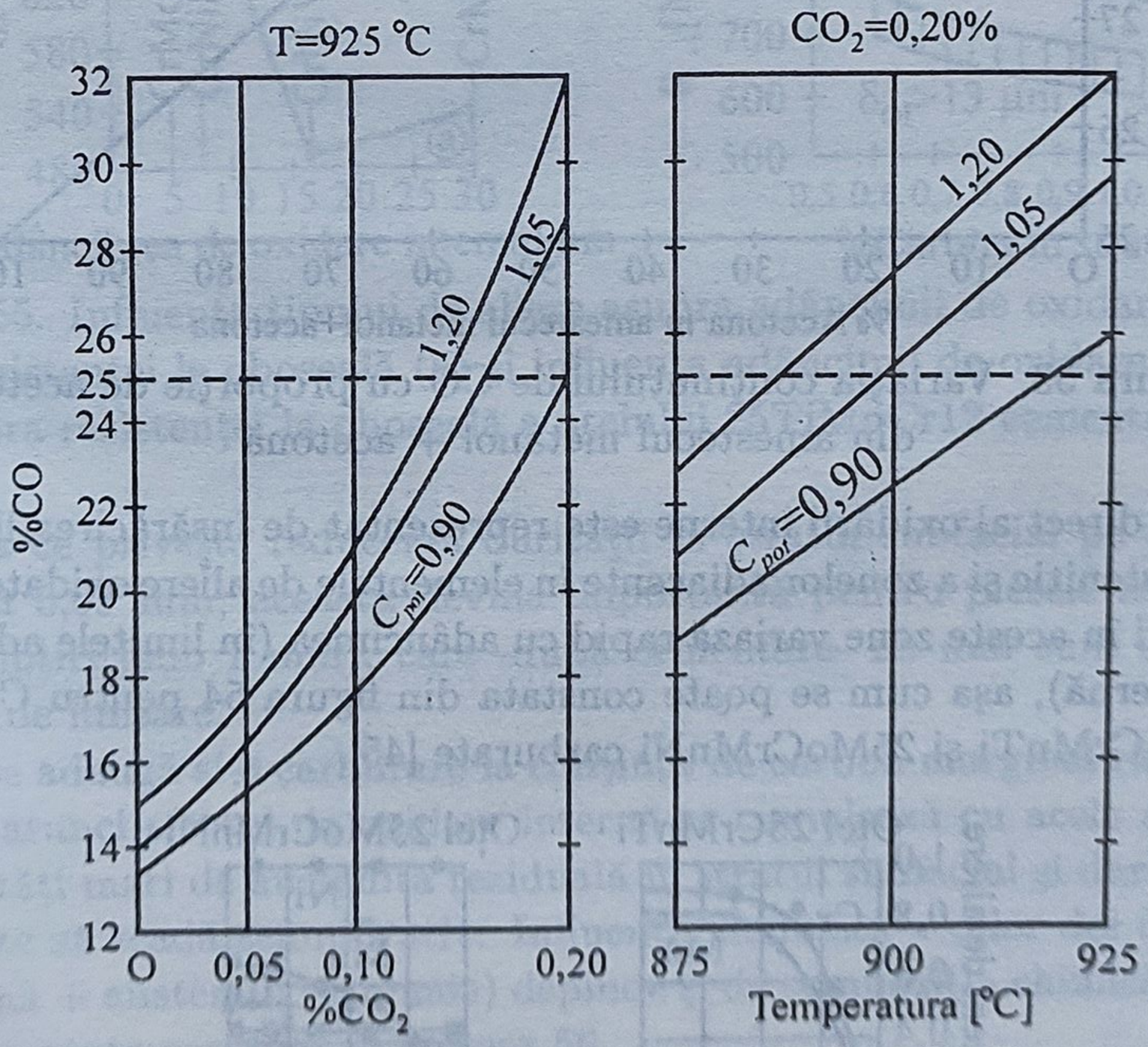


Figura 52. Influenţa conţinutului de CO_2 şi a C_{pot} (la T = constant) şi influenţa temperaturii şi a C_{pot} (la CO_2 = constant) asupra conţinutului de CO al atmosferelor de tipul $CO - CO_2 - H_2 - H_2O$

Pe de altă parte, conţinutul de CO în atmosferele obţinute prin instilarea de metanol şi acetonă variază între 33,3% şi 25% CO în funcţie de conţinutul de acetonă al amestecului (figura 53). În consecinţă, la aceste atmosfere conţinutul

de CO este în jur de 30% şi este de aşteptat ca la utilizarea lor să devină posibilă oxidarea internă la adâncimi relativ mari în cazul oţelurilor cu siliciu ridicat, aliate cu mangan, crom sau mangan şi crom.

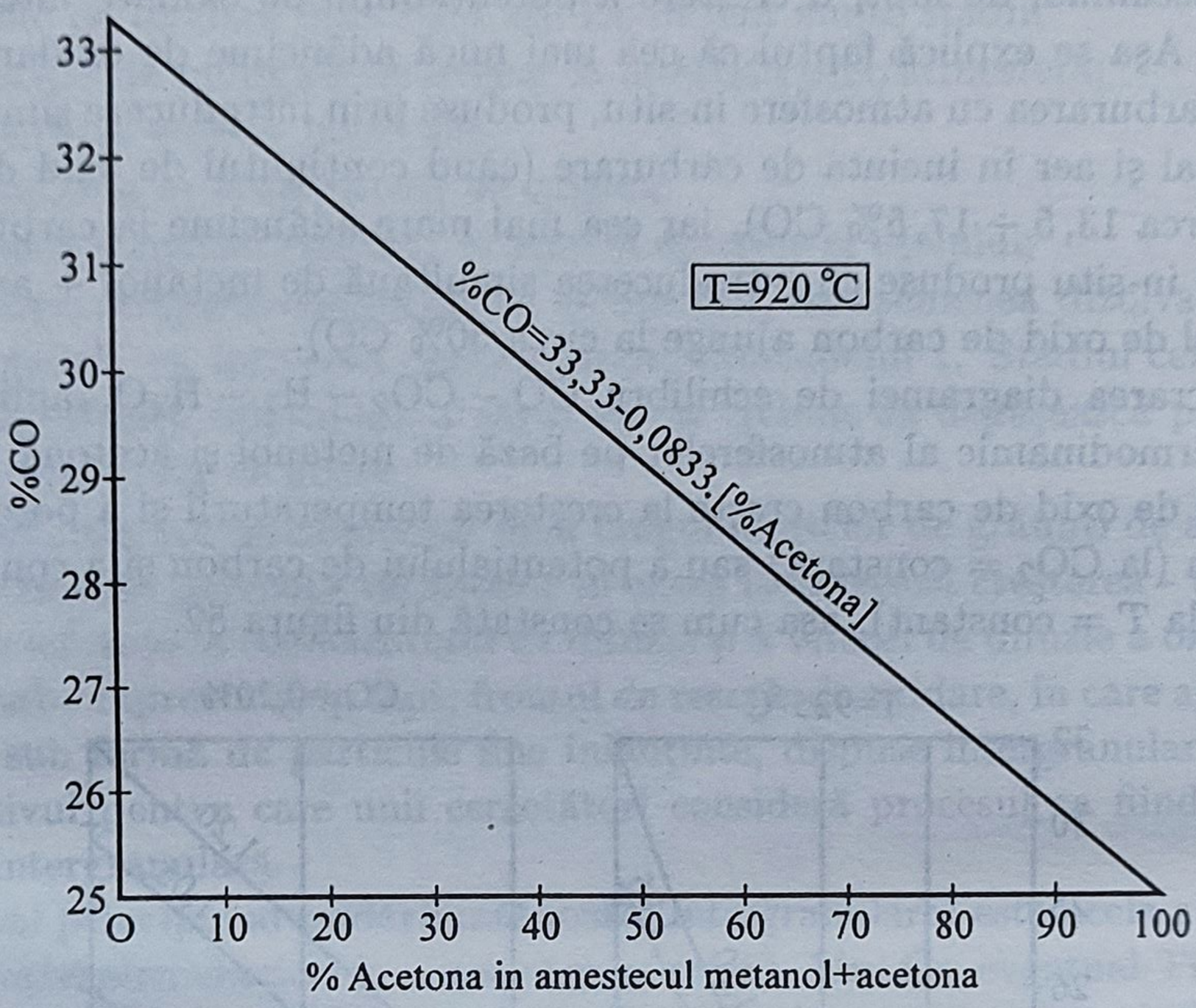


Figura 53. Variaţia conţinutului de CO cu proporţie de acetonă din amestecul metanol + acetonă

Efectul direct al oxidării interne este reprezentat de însărăcirea limitelor de grăunte austenitic şi a zonelor adiacente în elementele de aliere oxidate, ale căror concentraţii în aceste zone variază rapid cu adâncimea (în limitele adâncimii de oxidare internă), aşa cum se poate constata din figura 54 pentru Cr şi Mn în oţelurile 25CrMnTi şi 25MoCrMnNi carburate [45].

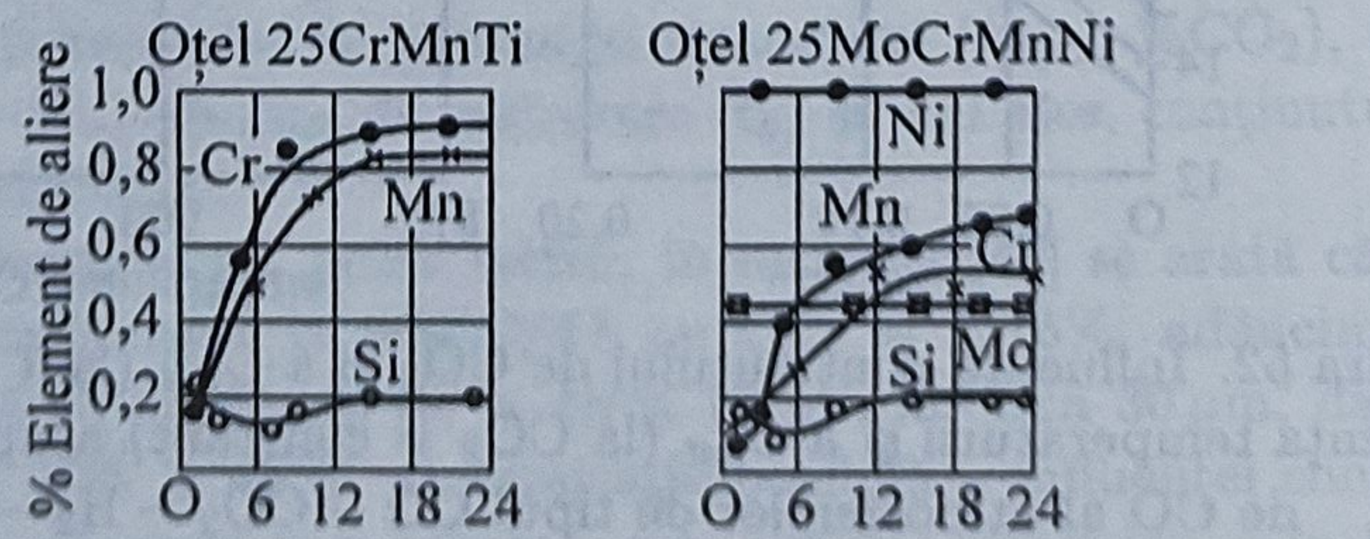


Figura 54. Distribuţia concentraţiei elementelor de aliere în soluţie în stratul carburat, la două oţeluri aliate

Consecinţa imediată a acestui efect direct este scăderea severă a călibilităţii oţelului în zonele intergranulare, însoţită de apariţia troostitei de călire. De aici, rezultă o scădere a durităţii superficiale de călire, precum şi a caracteristicilor mecanice de rezistenţă, (R_m, $R_{p0,2}$), de plasticitate (A) şi -mai ales- de tenacitate (Z) şi de rezistenţă la oboseală (R_{-1}).

Încercări la oboseală, efectuate pe diferite tipuri de oţeluri de cementare, au arătat că rezistenţa la oboseală este mult mai scăzută la oţelurile aliate cu crom şi mangan, la care adâncimea de oxidare internă este mai mare (figura 55a). În plus, la acest tip de oţeluri, rezistenţa la oboseală scade brusc atunci când adâncimea de oxidare internă depăşeşte circa 13μm, aproape indiferent de conţinutul de carbon din stratul cementat (figura 55b).

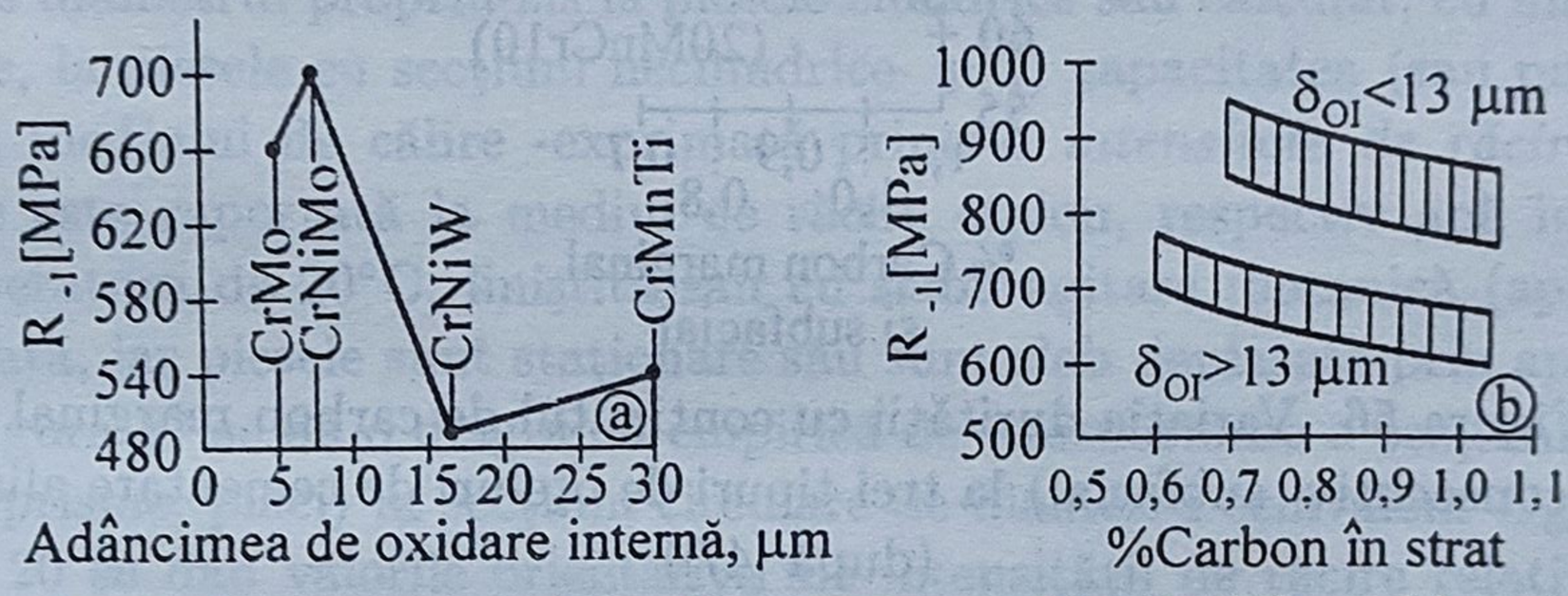


Figura 55. Influenţa tipului de aliere asupra adâncimii de oxidare internă şi a rezistenţei la oboseală (a) şi influenţa adâncimii de oxidare internă asupra rezistenţei la oboseală a oţelului 25TiMnCr12 cementat (b)

În ceea ce priveşte reducerea durităţii în stratul subfacial pe o adâncime de până la 0,05 mm, aceasta devine importantă pentru piesele cementate la straturi subţiri (sub 1 mm), care -după cementare- nu mai sunt supuse unei prelucrări de finisare.

Dacă se adaugă şi o carburare la conţinut de carbon marginal ridicat (peste 0,8% C), atunci efectul de oxidare internă se cumulează cu acela al prezenţei unei cantităţi mari de austenită reziduală în stratul subfacial şi duritatea după călire poate să scadă semnificativ. Influenţa cumulată a celor doi factori (oxidare internă + austenită reziduală) depinde şi de compoziţia chimică a oţelului, aşa cum se poate constata din figura 56.

Pentru atenuarea procesului de oxidare internă se recomandă alierea suplimentară a oţelurilor sensibile la acest proces cu cea $0,3 \div 0,5\%$ Mo, care nu se oxidează şi menţine călibilitatea stratului carburat în limite normale.

Un efect pozitiv are şi alierea suplimentară cu azot, care se poate realiza prin adaos de 5-10% amoniac în incinta de carburare, cu circa 10-15 minute înainte de încheierea etapei de carburare, anterioară celei de prerăcire şi de

călire finală directă.

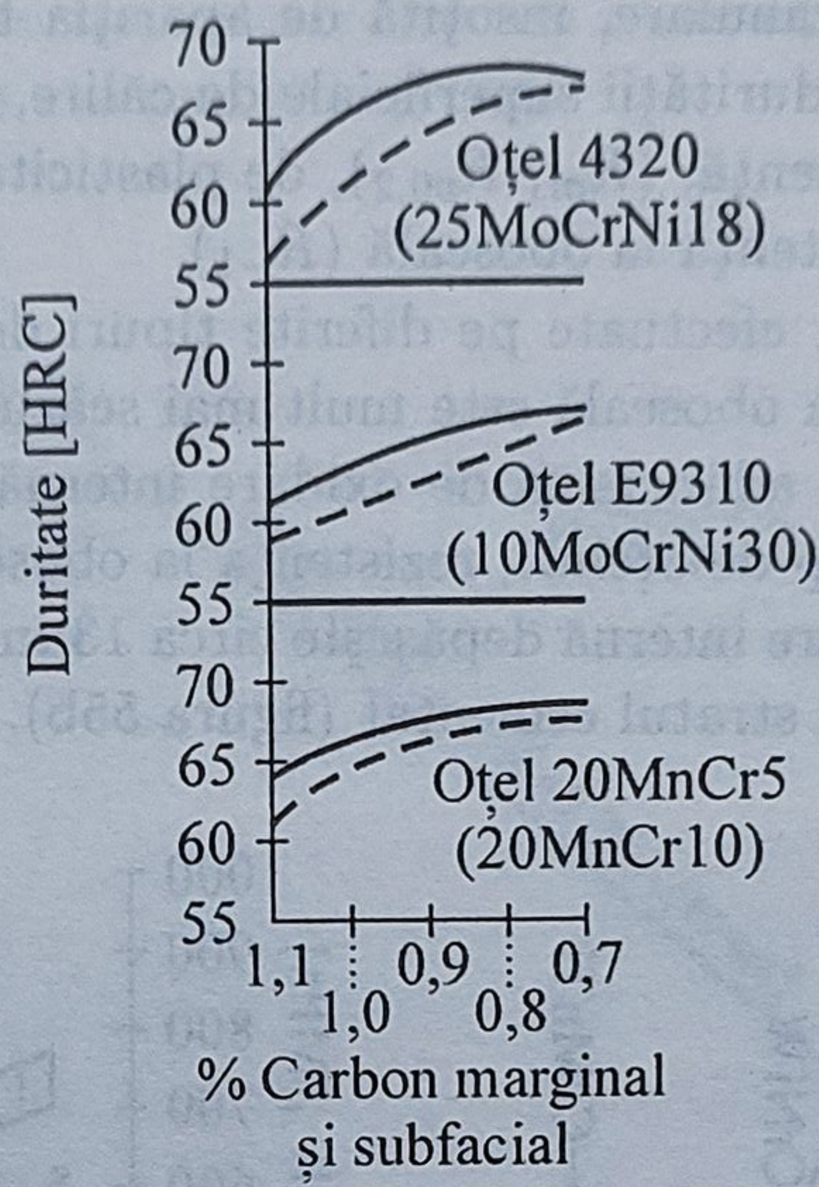


Figura 56. Variaţia durităţii cu conţinutul de carbon marginal (şi -consecutiv- subfacial) la trei tipuri de oţeluri de cementare aliate (după [47])

9 Consideraţii privind subprocesul de călire la cementarea oţelurilor cu instilare de metanol şi adaos de cement lichid

9.1 Desfăşurarea şi caracteristicile subprocesului de călire

Subprocesul de călire este consecutiv subprocesului de carburare, la terminarea căruia piesa carburată are o microstructură complet austenitică, atât în stratul superficial carburat, cât şi în miezul necarburat.

Scopul principal al subprocesului de călire este acela de a transforma "austenitele" din strat -cu carbon ridicat şi variabil- în "martensite" de călire şi austenita din miez în constituenţi nemartensitici (bainită, troostită de călire, amestec de perlită şi ferită). Acest scop se atinge prin transferarea pieselor carburate din incinta de carburare într-un bazin de răcire, care conţine un mediu de răcire (călire) lichid. Transferul se poate face direct de la temperatura de carburare (călire directă) sau după o prealabilă prerăcire a pieselor de la temperatura de carburare la o temperatură de călire mai coborâtă (călire directă cu prerăcire). În cele două variante, mărimea grăuntelui de austenită este aceeaşi

(corespunzătoare temperaturii şi duratei de carburare), dar tensiunile termice sunt diferite, respectiv mai mari în varianta de călire directă şi mai mici în varianta de călire cu prerăcire, datorită gradientului termic mai mare în prima variantă. Ca urmare, riscurile de desfăşurare sau de fisurare a pieselor sunt mai mici la călire cu prerăcire, motiv pentru care aceasta este varianta cea mai des folosită în practica industrială.

Pe de altă parte, rezultatul călirii este influenţat de trei factori. Unul dintre factori este intern -respectiv *călibilitatea "intrinsecă" a oţelului*, determinată de compoziţia sa chimică (procent de carbon, natura şi conţinutul elementelor de aliere)-, iar ceilalţi doi factori sunt externi (tehnologici sau de procesare), respectiv: 1) grosimea pieselor -exprimată printr-un *diametru echivalent* $D_{ech.}$, care este diametrul propriu-zis la piesele cilindrice sau calculat, cu unele relaţii empirice, la piesele cu secţiuni necilindrice- şi 2) capacitatea (sau puterea) de răcire a mediului de călire -exprimată printr-o *intensitate de răcire relativă* H, care este raportată la mediul de răcire etalon, respectiv apă industrială la temperatura de 20°C, liniştită sau cu slabă agitare mecanică (apa nu este recirculată, iar piesele sunt staţionare sau sunt slab deplasate prin apă).

În figura 57 se dă o diagramă empirică de transformare a secţiunilor necirculare (prisme, plăci) în secţiuni circulare de diametru echivalent $D_{ech.}$, iar în tabelul 20 se dau valorile orientative ale intensităţii de răcire relativă H ale apei şi uleiurilor de călire, în funcţie de gradul de agitare a acestora în raport cu piesele supuse călirii.

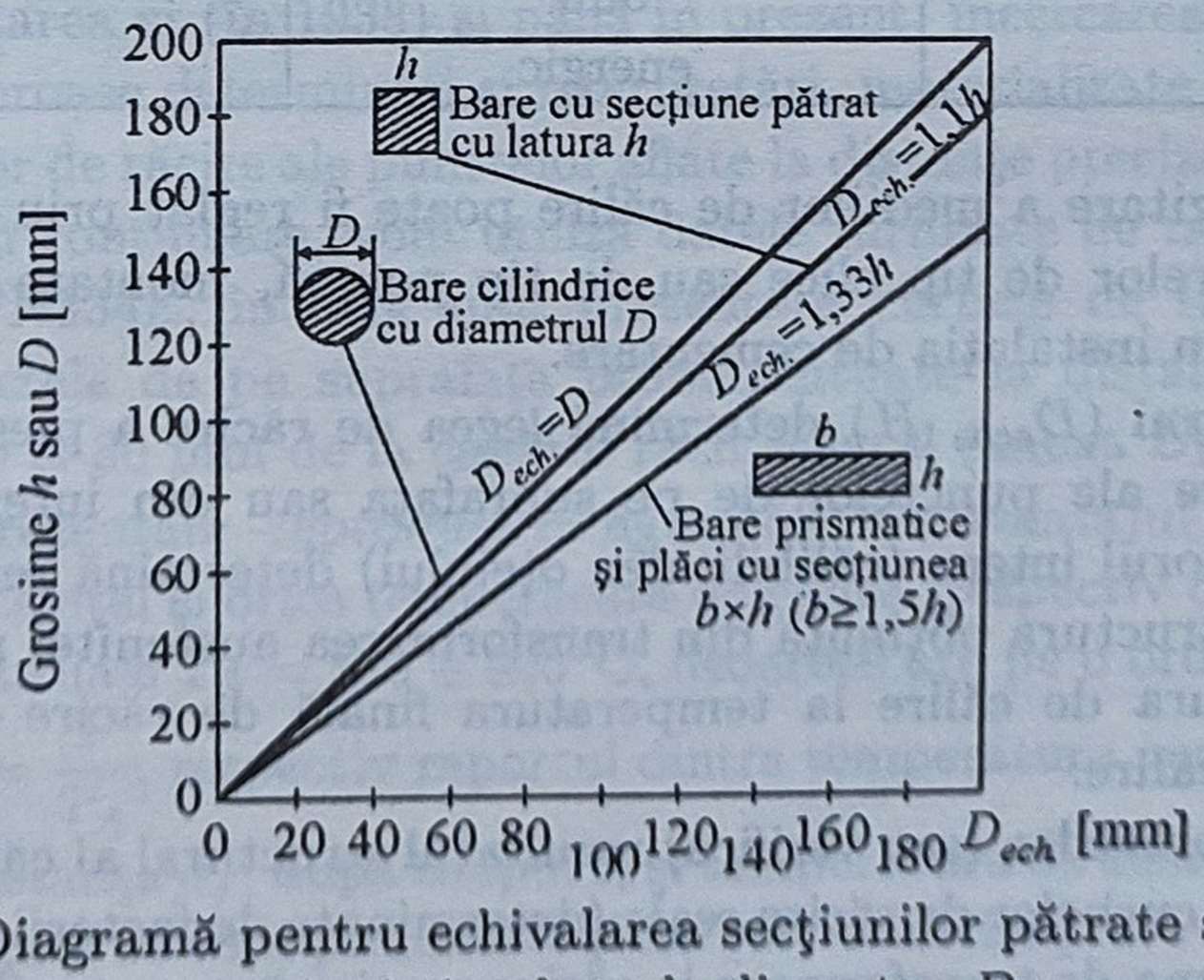


Figura 57. Diagramă pentru echivalarea secţiunilor pătrate şi prismatice cu secţiuni circulare de diametru D_{ech}

Dacă piesele au secţiune hexagonală, se consideră că secţiunea echivalentă cilindrică are $D_{ech.}$ egal cu deschiderea de cheie a hexagonului.

In ultimul timp, în practica industrială sunt folosite şi aşa numitele *medii de călire sintetice*, a căror capacitate de răcire poate fi reglată în limite largi -de la acelea caracteristice uleiurilor minerale la acelea caracteristice apei- prin variaţia compoziţiei chimice, a temperaturii şi a gradului de agitare.

Tabelul 20

Corelaţia dintre natura, gradul de agitare şi intensitatea de răcire relativă a mediilor de călire uzuale

Mediul de călire	Gradul de agitare relativă piese/mediu	Intensitate de răcire relativă, H
Uleiuri minerale la $T = 50 \div 80°C$	fără agitare	0,20
	slab	0,35
	moderat	0,45
	bun	0,60
	energic	0,70
Apă la circa 20°C	fără agitare	0,9
	slab	1,0
	moderat	1,2
	bun	1,4
	energic	1,6
Soluţie apoasă de NaCl	slab	1,6
	moderat	2,0
	bun	3,0
	energic	5,0

Gradul de agitare a mediilor de călire poate fi reglat prin puterea şi/sau turaţia agitatoarelor de tip elice sau de tip pompă, montate în bazinele de călire integrate în instalaţia de cementare.

Factorii externi (D_{ech}, H) determină legea de răcire a pieselor, respectiv curbele de răcire ale punctelor de pe suprafaţa sau din interiorul secţiunii pieselor, iar factorul intern (călibilitatea oţelului) determină rezultatul călirii, exprimat prin structura obţinută din transformarea austenitei răcite continuu de la temperatura de călire la temperatura finală de răcire a ansamblului piese-mediu de călire.

Pentru a se prevedea (sau verifica) rezultatul structural al călirii, se recurge la suprapunerea curbelor de răcire reale (determinate de factorii externi D_{ech} şi H) peste diagrama de transformare la răcire continuă a austenitei oţelului dat (diagramă simbolizată în diferite moduri în literatura de specialitate, precum $TTTC$, TRC, TC sau CT), care este o expresie grafică a călibilităţii intrinseci a oţelului.

Diagrama TRC permite să se facă o evaluare cantitativă a structurii de călire, mărimile de evaluare fiind proporţiile (procentele) de martensită şi de constituenţi nemartensitici şi duritatea structurii de călire.

9.2 Utilizarea probei de călire frontală Jominy la evaluarea rezultatelor subprocesului de călire

Evaluarea procesului de călire a oţelurilor este o operaţie foarte complicată, datorată numărului mare de variabile care intervin în această evaluare, respectiv: compoziţia chimică efectivă a oţelului, temperatura de călire, grosimea pieselor şi capacitatea de răcire a mediului de călire. Problema se rezolvă pe cale empirică (practică) prin utilizarea probei de călire frontală concepută şi standardizată de W.E. Jominy şi A.L. Boegehold şi cunoscută cu denumirea de *"proba Jominy"*.

Geometria simplă a probei Jominy (probă cilindrică cu guler, cu dimensiunile de lucru $\phi 25 \times 100$ mm) şi modul de desfăşurare a încercării (călire frontală în poziţie verticală, cu jet de apă în condiţii standard precizate) acoperă o gamă largă de *legi de răcire*, materializate prin *curbe de răcire*, al căror traseu în coordonatele T-t depinde de distanţa de la capătul răcit frontal al probei Jominy. Din aceste curbe se pot deduce o serie de parametri cinetici ai procesului de răcire. precum: durate de răcire şi viteze de răcire momentane (instantanee) sau corespunzătoare unor intervale termice.

De la inventarea ei (în 1938) şi până în prezent, încercarea Jominy a făcut obiectul a numeroase determinări şi interpretări, materializate -în special- prin trasarea curbelor de răcire ale punctelor aflate la distanţe precizate de la capătul răcit frontal. În continuare, vom utiliza datele furnizate de norma europeană ISO/TC17/SC7N334E, în care sunt prezentate curbele de răcire ale probei Jominy în punctele de pe suprafaţa probei, situate la distanţele $d_J = 2,5$; 5; 10; 15: 25; 50 şi 80 mm de la capătul răcit frontal (anexa B_1 din normă).

Această reprezentare -reprodusă în figura 58- are avantajul că poate fi aplicată pentru orice oţel şi orice temperatură de călire (respectiv de austenitizare, T_A) în limitele uzuale $T_A = 830 \div 900°C$, deoarece are pe o ordonată temperatura relativă $\theta = \dfrac{T}{T_A}$, respectiv raportul dintre temperatura curentă T (într-un punct aflat la distanţa d_J, după timpul t) şi temperatura de austenitizare T_A. În diagrama din figura 58 sunt prezentate şi curbele de răcire pentru $d_J = 1,5$; 3; 7 şi 13 mm. preluate din lucrarea [48] şi adaptate ordonatei $\theta = \dfrac{T}{T_A} = \dfrac{T}{850}$.

Parametrii cinetici cei mai utilizaţi din datele furnizate de curbele de răcire, specifice probei Jominy şi care determină, în mare măsură, rezultatul

structural al subprocesului de călire sunt următorii:

1) *durata de trecere prin temperatura de* 700°C ($t_{700} \equiv t_{0,825T_A}$) şi viteza de răcire momentană corespunzătoare, $v_{700} = \dfrac{850-700}{t_{700}} = \dfrac{150}{t_{700}}$ pentru $T_A = 850°C$, respectiv $v_{0,825T_A} = \dfrac{T_A - 0,825T_A}{t_{0,825T_A}} = \dfrac{0,175T_A}{t_{0,825T_A}}$ pentru orice temperatură de austenitizare (călire), care determină evitarea transformării austenitei subrăcite în constituenţi de treaptă perlitică;

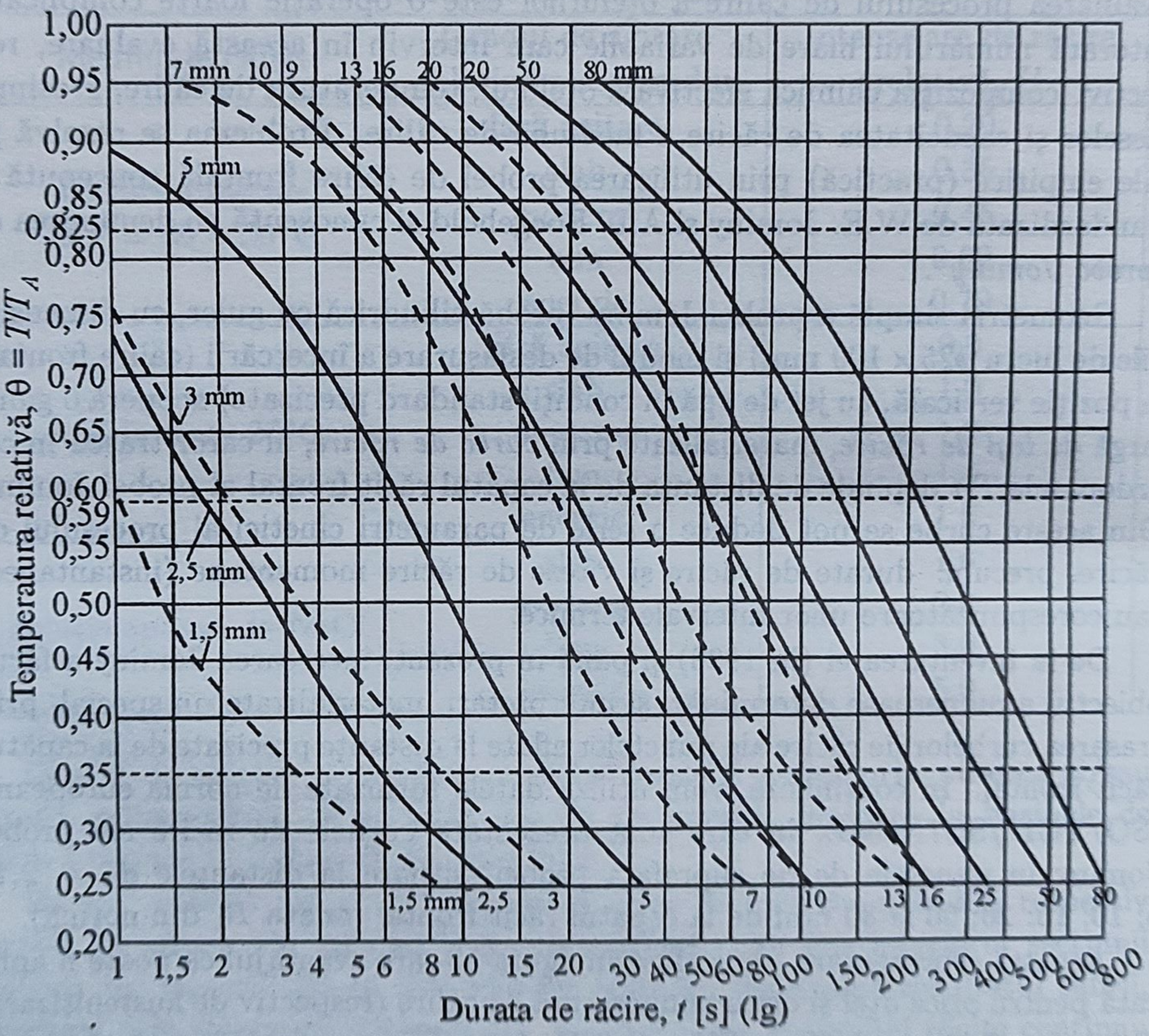


Figura 58. Curbe de răcire ale unor puncte aflate la diferite distanţe de capătul răcit frontal al probei Jominy.
—— după norma ISO/TC17/SC7N334E; – – – după G. Murry [48]

2) *durata de trecere prin temperatura de* 500°C ($t_{500} \equiv t_{0,59T_A}$) şi viteza de răcire momentană corespunzătoare $v_{500} = \dfrac{350}{t_{500}}$ pentru $T_A = 850°C$, respectiv $v_{0,59T_A} = \dfrac{T_A - 0,59T_A}{t_{0,59T_A}} = \dfrac{0,41T_A}{t_{0,59T_A}}$ pentru orice temperatură de auste-

nitizare (călire), care determină evitarea transformării austenitei subrăcite în constituenţi de treaptă bainitică. Intervalul termic mai este notat cu $\Delta t^{T_A}_{0,59T_A}$ sau cu $t_{A/5}$.

· 3) *durata de trecere prin temperatura de circa* 300°C ($t_{300} \equiv t_{0,35T_A}$) şi viteza de răcire momentană corespunzătoare $v_{300} = \dfrac{850-300}{t_{300}} = \dfrac{550}{t_{300}}$ pentru $T_A = 850°C$, respectiv $v_{0,35T_A} = \dfrac{T_A - 0,35T_A}{t_{0,35T_A}} = \dfrac{0,65T_A}{t_{0,35T_A}}$ pentru orice temperatură de austenitizare (călire), care determină trecerea austenitei subrăcite prin punctul $M_s \leq 300°C$ şi transformarea sa în martensită de călire.

4) *intervalul de timp* $\Delta t^{850}_{300} = t_{300} - t_{850}$, pentru $T_A = 850°C$, respectiv $\Delta t^{0,825T_A}_{0,35T_A}$, pentru orice temperatură de austenitizare (călire) şi viteza medie de răcire a austenitei în acest interval: $\bar{v}^{850}_{300} = \dfrac{850-300}{\Delta t^{850}_{300}} = \dfrac{550}{\Delta t^{850}_{300}}$, pentru $T_A = 850°C$; respectiv $\bar{v}^{0,825T_A}_{0,35T_A} = \dfrac{0,825T_A - 0,35T_A}{\Delta t^{0,825T_A}_{0,35T_A}}$, pentru orice temperatură de austenizare (călire). Acesti parametri asigură ajungerea austenitei subrăcite în domeniul $M_s - M_f$ în care aceasta se transformă în martensită de călire.

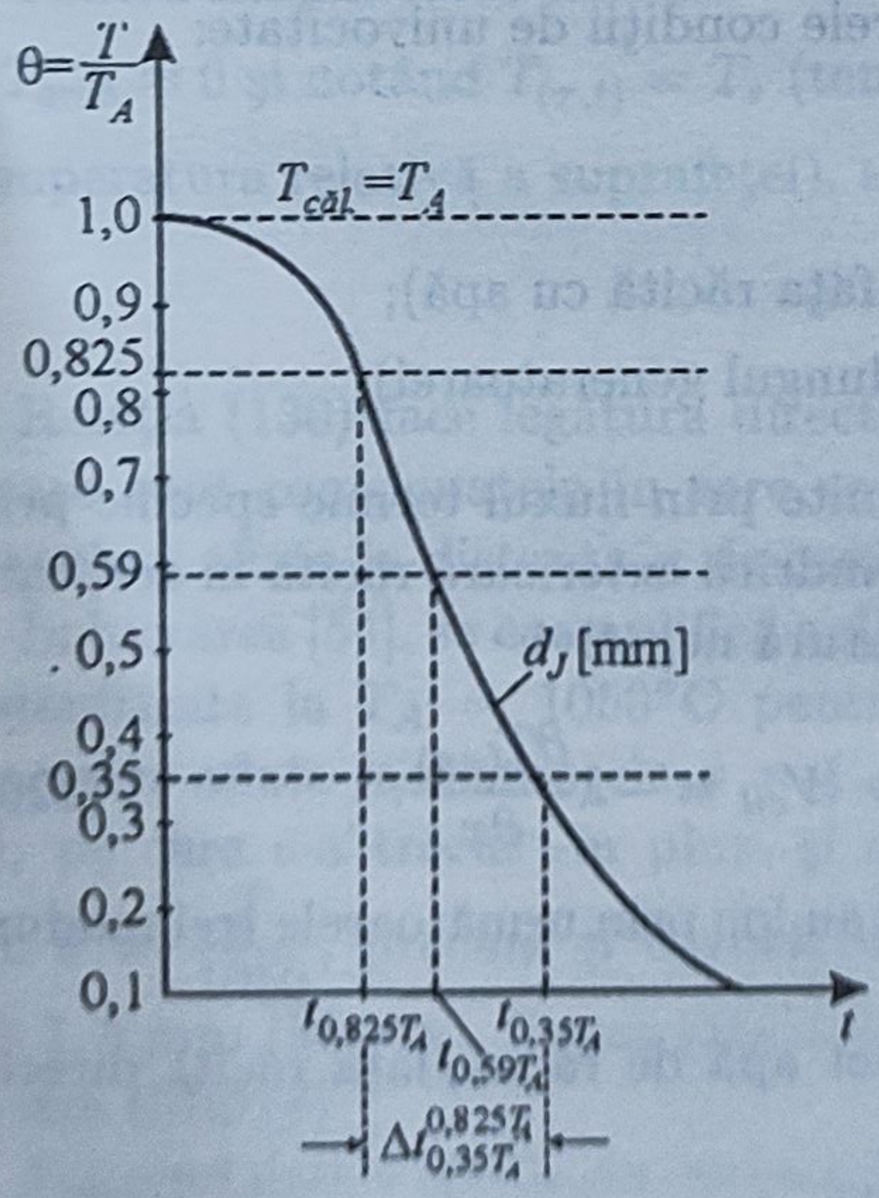


Figura 59. Determinarea grafică a parametrilor cinetici temporali asociaţi curbei de răcire a punctului de pe suprafaţa probei Jominy, aflat la distanţa d_J [mm] de capătul răcit frontal

Parametrii cinetici menţionaţi se determină pentru orice curbă de răcire, corespunzătoare unei anumite distanţe d_J [mm], de la capătul răcit frontal al probei Jominy. În figura 59, se arată modul în care se determină -grafic-

parametrii cinetici temporali $t_{0,825T_A}$; $t_{0,59T_A} = \Delta t^{T_A}_{0,59T_A} = t_{A/5}$; $t_{0,35T_A}$ şi $\Delta t^{0,825T_A}_{0,35T_A}$, din traseul curbei de răcire corespunzătoare distanţei d_J [mm], de la capătul răcit frontal al probei Jominy.

Analizând curbele de răcire trasate în figura 58, se constată că există o anumită diferenţă între cele preluate din norma ISO şi cele preluate din lucrarea lui G. Murry (de exemplu, curba de răcire 10 mm/ISO se suprapune -practic- peste curba 9 mm/Murry, iar curba 20 mm/Murry se apropie mai repede de curba 16 mm/ISO decât de curba 20 mm/ISO).

Pentru a clarifica aceste discordanţe şi a adopta o modalitate de evaluare unică şi argumentată a modului de trasare a curbelor de răcire din proba Jominy, se poate pleca de la analiza modului în care se transmite căldura de la proba Jominy către mediul înconjurător, în cursul răcirii probei de la temperatura de austenitizare T_A la temperatura mediului ambiant T_{amb}.

În principiu, fluxul termic într-un punct P din proba Jominy, aflat la distanţa x de capătul răcit frontal şi la distanţa r de axa probei, la timpul t de la începerea răcirii este dat de ecuaţia diferenţială:

$$Q_{P(t)} = Q_{(r,x,t)} = \frac{\lambda}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_{(x,r,t)}}{\partial r}\right), \tag{125}$$

care se poate rezolva (integra) în următoarele condiţii de univocitate:

a) condiţia iniţială: $T_{(x,0)} = T_A$;

b) condiţiile la limită de ordinul I:

$$T_{(0,t)} = T_{\text{jet apa}} \qquad \text{(pe faţa răcită cu apă);}$$

$$T_{(x,t)} = T_{amb} \qquad \text{(de-a lungul generatoarei);}$$

c) condiţiile la limită de ordinul I, definite prin fluxul termic specific prin suprafaţa răcită frontal şi prin suprafaţa cilindrică exterioară răcită în aer, care este proporţională cu gradienţii de temperatură negativi:

$$W_F = -\lambda\frac{\partial T_{(0,t)}}{\partial x}, \text{ respectiv } W_{cil} = -\lambda\frac{\partial T_{(x,t)}}{\partial x}. \tag{126}$$

Pierderile de căldură prin răcirea probei au loc prin următoarele trei moduri principale:

a) prin conducţie pe interfaţa de contact apă de răcire/faţă răcită direct, fiind o funcţie de timp:

$$W(t) = q(t); \tag{127, a}$$

b) prin convecţia aerului ambiant, fiind o funcţie de diferenţa $(T_{(x,t)} - T_{amb})$:

$$W(t) = \alpha\left[\left(T_{(x,t)} - T_{amb}\right)\right], \tag{127, b}$$

cu α coeficientul de transfer de căldură prin convecţie;

c) prin radiaţia suprafeţei cilindrice:

$$W(t) = \beta \left[\left(T^4_{(x,t)} - T^4_{amb} \right) \right], \qquad (127, \text{c})$$

cu $\beta = \varepsilon\sigma$, în care ε este coeficientul de înnegrire a suprafeţei probei şi $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2\text{sK}^4} \right]$.

Rezolvarea ecuaţiei diferenţiale (125) conduce la o soluţie reprezentată de ecuaţiile curbelor de răcire ale punctelor aflate la distanţa x de capătul răcit frontal, care au forma generală:

$$T_{(x,t)} = T_{amb} + (T_A - T_{amb}) \exp\left(-\frac{c}{x} t \right), \qquad (128)$$

în care parametrul c are dimensiunile unei viteze [m/s], iar raportul $\frac{c}{x}$ este o constantă de care viteza momentană (instantanee) de răcire depinde liniar:

$$v = \frac{\partial T}{\partial t} = (T_{amb} - T) \cdot \frac{c}{x} \qquad (129)$$

Pentru simplificarea analizei -fără a introduce erori semnificative-, admitem că $T_{amb} \approx 0$ şi notând $T_{(x,t)} = T_s$ (temperatura curentă a suprafeţei) şi $\frac{T_s}{T_A} = \theta$ (temperatura relativă a suprafeţei), se ajunge la soluţia finală:

$$\theta = e^{-\frac{c}{x} t}. \qquad (130)$$

Relaţia (130) face legătura directă dintre temperatura relativă θ şi timpul t, care sunt coordonatele în care se trasează curbele de răcire ale punctelor (planelor) aflate la distanţa x de capătul răcit al probei Jominy.

În lucrarea [54], se exemplifică aplicarea relaţiei (128) la cazul probei Jominy austenitizate la $T_A = 1050°\text{C}$ pentru care s-au trasat curbele de răcire ale punctelor aflate la distanţele $x = 1$, 10 ,20 şi 40 mm de capătul răcit (figura 60), pe care s-a trecut -în plus- şi ordonata referitoare la temperatura relativă $\theta = \frac{T}{1050}$, precum şi curbele de răcire ISO şi Murry pentru distanţele $x = 1,5$ mm (Murry), 9 mm (Murry), 10 mm (ISO), 20 mm (ISO şi Murry) şi 40 mm (Murry).

Folosind datele oferite de curbele pline din figura 60 şi înlocuind notaţia x cu notaţia E pentru distanţa de la capătul răcit al probei Jominy, s-a determinat $c = 0,28$, astfel încât ecuaţia (130) a curbelor de răcire capătă forma:

$$\theta = e^{-\frac{0,28}{E} t}, \qquad (131)$$

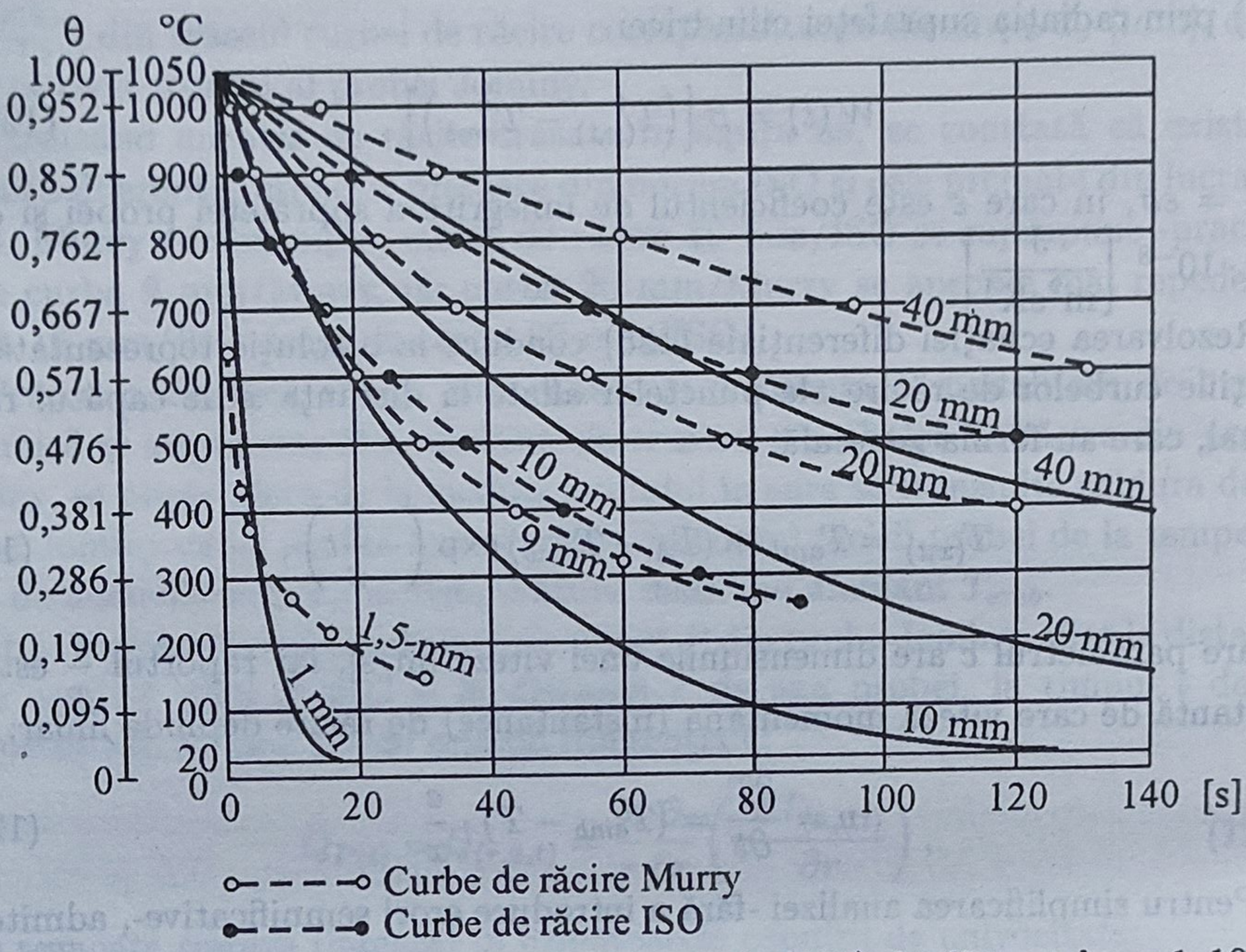


Figura 60. Curbele de răcire trasate cu relaţia (130), la distanţele x=1, 10, 20 şi 40 mm, după răcirea de la $T_A = 1050°C$ a probei Jominy (curbele pline) şi curbe de răcire trasate după ISO şi Murry (curbele punctate)

iar funcţia inversă $t = f(\theta)$ are expresia:

$$t = -8,244E \lg \theta. \tag{132}$$

Pe de altă parte, din figura 60 se constată că curbele de răcire reale (determinate experimental) trasate de Murry şi ISO se abat de la alura curbelor calculate cu relaţiile (131) sau (132), deduse din relaţia teoretică (128). Abaterile sunt mai mari la curbele ISO şi mai mici la curbele Murry şi cresc semnificativ la valori mici ale temperaturii relative θ. Ca urmare, se poate afirma că analiza teoretică prezentată mai sus este incompletă, în sensul că nu ia în considerare unele efecte de interacţiune între modalităţile de pierdere de căldură în cursul răcirii probei Jominy.

Având în vedere apropierea mai mare a curbelor Murry de curbele teoretice, în prezenta lucrare s-au prelucrat matematic datele oferite de curbele Murry şi s-a constatat că acestea sunt descrise cel mai bine tot de o funcţie exponenţială, dar de forma $t = aE^b$, având forma particulară:

$$t = aE^{1,41}, \tag{133}$$

în care parametrul a depinde de θ prin relaţia, de asemenea, exponenţială:

$$a = 0,2 \cdot \theta^{-2,4}. \tag{134}$$

În concluzie, relaţiile care descriu dependenţele $t = f(\theta, E)$ şi $\theta = f(t, E)$ au formele:

$$t_{(E,\theta)} = 0,2 \cdot \theta^{-2,4} \cdot E^{1,41} \tag{135}$$

şi respectiv

$$\theta_{(E,t)} = 0,51 \cdot E^{0,588} \cdot t^{-0,416}. \tag{136}$$

Odată cunoscuţi parametrii cinetici ai probei Jominy, confecţionată dintr-o şarjă de elaborare a unui oţel dat, aceştia pot fi atribuiţi şi unei piese concrete (cu D_{ech} cunoscut), fabricată din aceeaşi şarjă de oţel, dacă atât piesa cât şi proba Jominy sunt călite în aceleaşi condiţii de procesare tehnologică, respectiv sunt încălzite în condiţii similare de temperatură de austenitizare (T_A) şi durată de austenitizare (t_A) şi sunt răcite în acelaşi mediu de călire (cu aceeaşi intensitate de răcire relativă H). Această condiţie se îndeplineşte atunci când proba Jominy este "încorporată" în şarja de tratament termic, formată din piese identice şi urmează acelaşi traseu de procesare în aceleaşi utilaje de încălzire şi răcire.

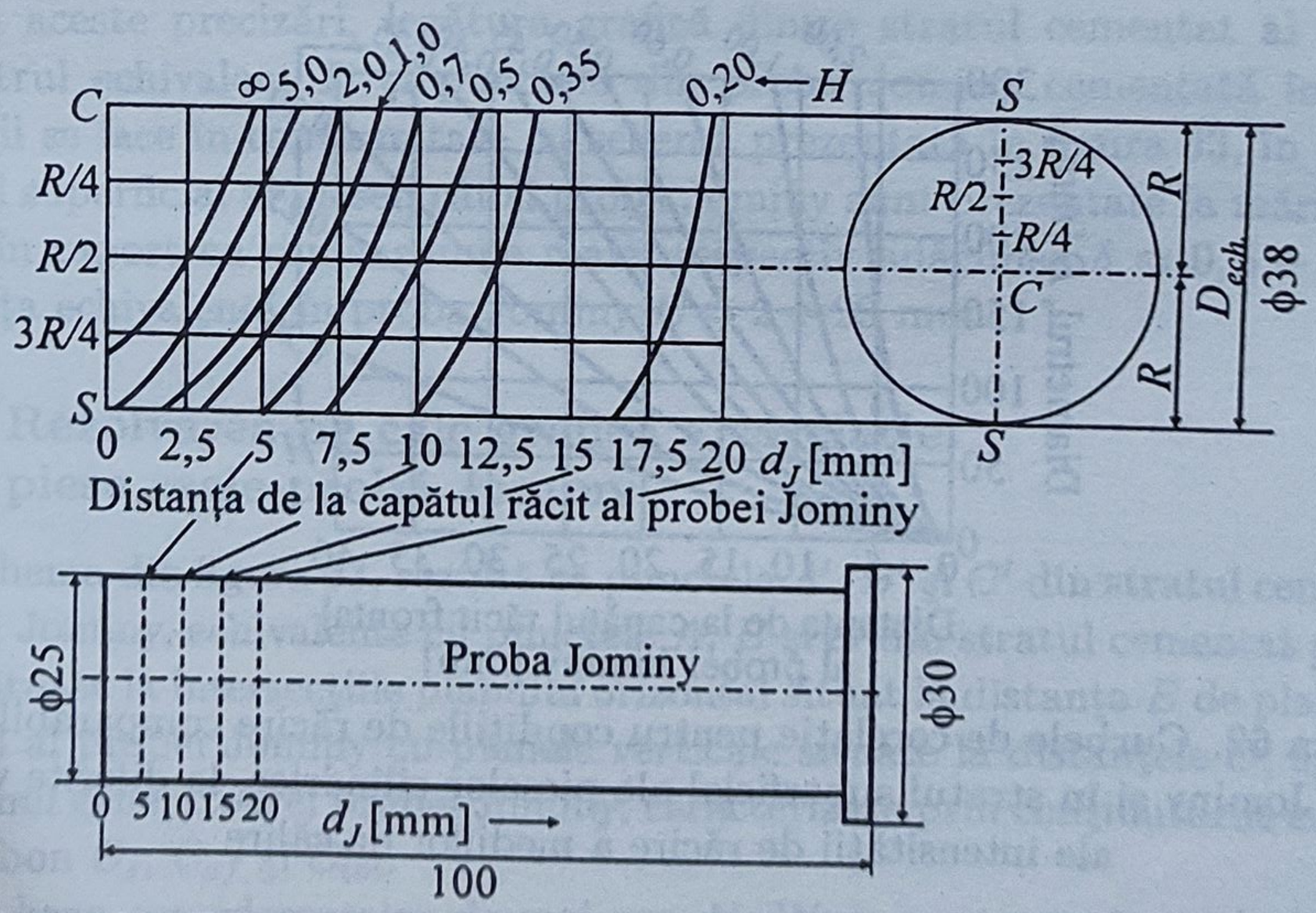


Figura 61. Diagrama Jatczak a probei (piesei) cu $D_{ech} = 38$ mm şi corelaţia dintre punctele din secţiunea piesei şi punctele de pe generatoarea probei Jominy aflate la distanţa d_J de la capătul răcit frontal, după călirea în medii de călire cu intensităţi de răcire H diferite

Corelaţia dintre proba Jominy şi piesa cu diametrul D_{ech} se face -de regulă- grafic. O primă diagramă a fost construiă de Jatczak [49] pentru piese cu diametrele echivalente discrete de 12,5 mm; 19 mm; 25 mm; 38 mm; 50 mm; 76 mm şi 100 mm. Din această diagramă, s-a reprodus în figura 61 (în scopul ilustrării modului de utilizare) graficul referitor la piesa cu $D_{ech} = 38$ mm.

Diagrama Jatczak dă o soluţie grafică pentru funcţia $d_J = f(D_{ech}, H, r)$, în care $0 \leq r \leq R$ este coordonata de poziţie a punctului din secţiunea piesei cilindrice, care are aceeaşi lege (curbă) de răcire cu aceea a punctelor situate în planul aflat la distanţa d_J de capătul răcit frontal al probei Jominy.

Pentru piesele supuse cementării, diagrama de corelaţie piesă cilindrică-probă Jominy se reduce la curba din diagrama Jatczak, referitoare la suprafaţa piesei S (deoarece grosimea stratului cementat δ este foarte mică în raport cu raza echivalentă a piesei). În acest caz, funcţia de corelaţie are forma $d_J = f(D, H)$, sau $D = f(d_j, H)$, în care D este diametrul piesei de formă cilindrică cu lungimea $L \geq 3D$ (sau diametrul echivalent al pieselor cu alte forme ale secţiunii), iar d_J este distanţa de la capătul răcit frontal al probei Jominy.

Diagrama de corelaţie probă Jominy-strat superficial al pieselor cilindrice a fost trasată de U. Wyss [50], pe baza metodei Grossmann şi a numeroase date din literatura de specialitate şi este reprodusă în figura 62.

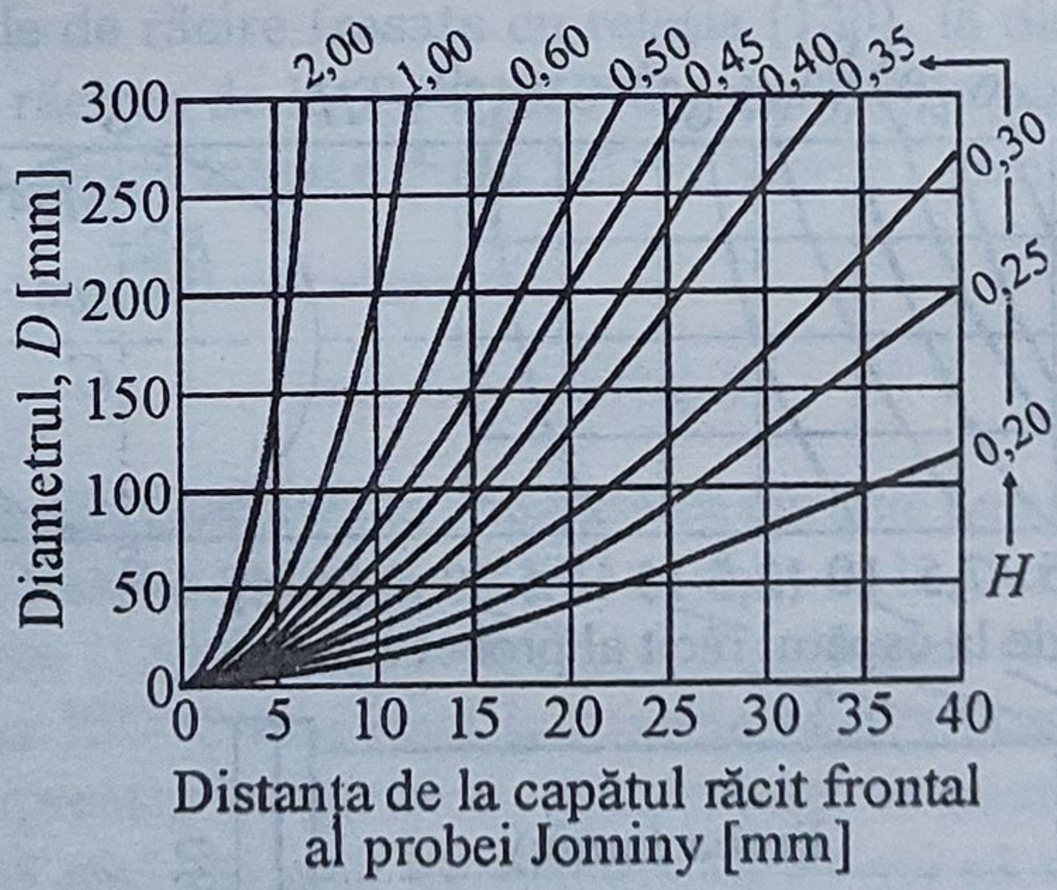


Figura 62. Curbele de corelaţie pentru condiţiile de răcire comparabile în proba Jominy şi în stratul superficial ale pieselor cilindrice, la diferite valori ale intensităţii de răcire a mediilor de călire

Înlocuind notaţia d_J cu notaţia E (distanţa echivalentă de la capătul răcit frontal al probei Jominy) şi prelucrând datele din figura 62, U. Wyss a dedus relaţiile analitice pentru funcţiile inverse $E = f(D, H)$ şi $D = f(E, H)$, relaţii reproduse în cele ce urmează:

- pentru o intensitate de răcire $H = 0,25$ [in^{-1}] (ulei slab agitat):

$$D_{0,25} = E^{(1,27+0,0042E)}, \qquad E_{0,25} = D^{(0,755-0,0003D)}; \tag{137}$$

- pentru o intensitate de răcire $H = 0,35$ [in^{-1}] (ulei moderat agitat):

$$D_{0,35} = E^{(1,52+0,0028E)}, \qquad E_{0,35} = D^{(0,649-0,0001D)}; \tag{138}$$

- pentru o intensitate de răcire $H = 0,45$ [in^{-1}] (ulei intens agitat):

$$D_{0,45} = E^{1,755}, \qquad E_{0,45} = D^{0,57}; \tag{139}$$

- pentru o intensitate de răcire $H = 0,60$ [in^{-1}] (ulei energic agitat):

$$D_{0,60} = E^{2}, \qquad E_{0,60} = D^{0,50}; \tag{140}$$

- pentru o intensitate de răcire $H = 1,00$ [in^{-1}] (apă slab agitată):

$$D_{1,00} = E^{(2+0,03E)}, \qquad E_{1,00} = D^{(0,47-0,00015D)}. \tag{141}$$

Valorile pentru H, de mai sus, sunt selectate pentru uleiurile de călire la temperaturi uzuale ($50 \div 80°C$) şi cu diferite grade de agitare (ale uleiului sau/şi pieselor) de la lipsa agitării ($H = 0,25$) până la agitare energică ($H = 0,6$) sau violentă -sub forma unui duş sau jet de ulei cu presiune ($H = 1,00$)- acest ultim mediu fiind echivalent cu apa la 20°C, cu agitaţie slabă.

Cu aceste precizări, legătura grafică dintre stratul cementat al piesei cu diametrul echivalent D şi punctele din proba Jominy cementată în aceleaşi condiţii se face în conformitate cu schema prezentată în figura 63, în care atât stratul superficial al piesei, cât şi proba Jominy sunt prezentate la mărire foarte mare în raport cu dimensiunile reale, respectiv adâcimea $\delta \approx 0,5 \div 2$ mm şi distanţa echivalentă în proba Jominy $E \approx 2 \div 20$ mm.

9.3 Rezolvarea pe cale grafică a corelaţiei piese reale-probă Jominy

Din schema din figura 63, rezultă că punctele A', B' şi C' din stratul cementat al probei Jominy, echivalente cu punctele A, B şi C din stratul cementat al piesei, sunt situate la intersecţiile planului orizontal situat la distanţa E de planul răcit frontal al probei Jominy cu planele verticale situate la distanţele O, δ_{ef} şi δ_{tot} de planul generatoarei probei Jominy, caracterizate prin conţinuturile constante de carbon C_s, C_{ef} şi C_{tot}.

Pe baza considerentelor de mai sus, U. Wyss a conceput o soluţie grafică pentru rezolvarea problemei referitoare la corelaţia dintre proba Jominy şi o piesă de diametru D, ambele cementate în condiţii identice, respectiv carburate la acelaşi profil de carbon şi călite la acelaşi profil de duritate în stratul carburat.

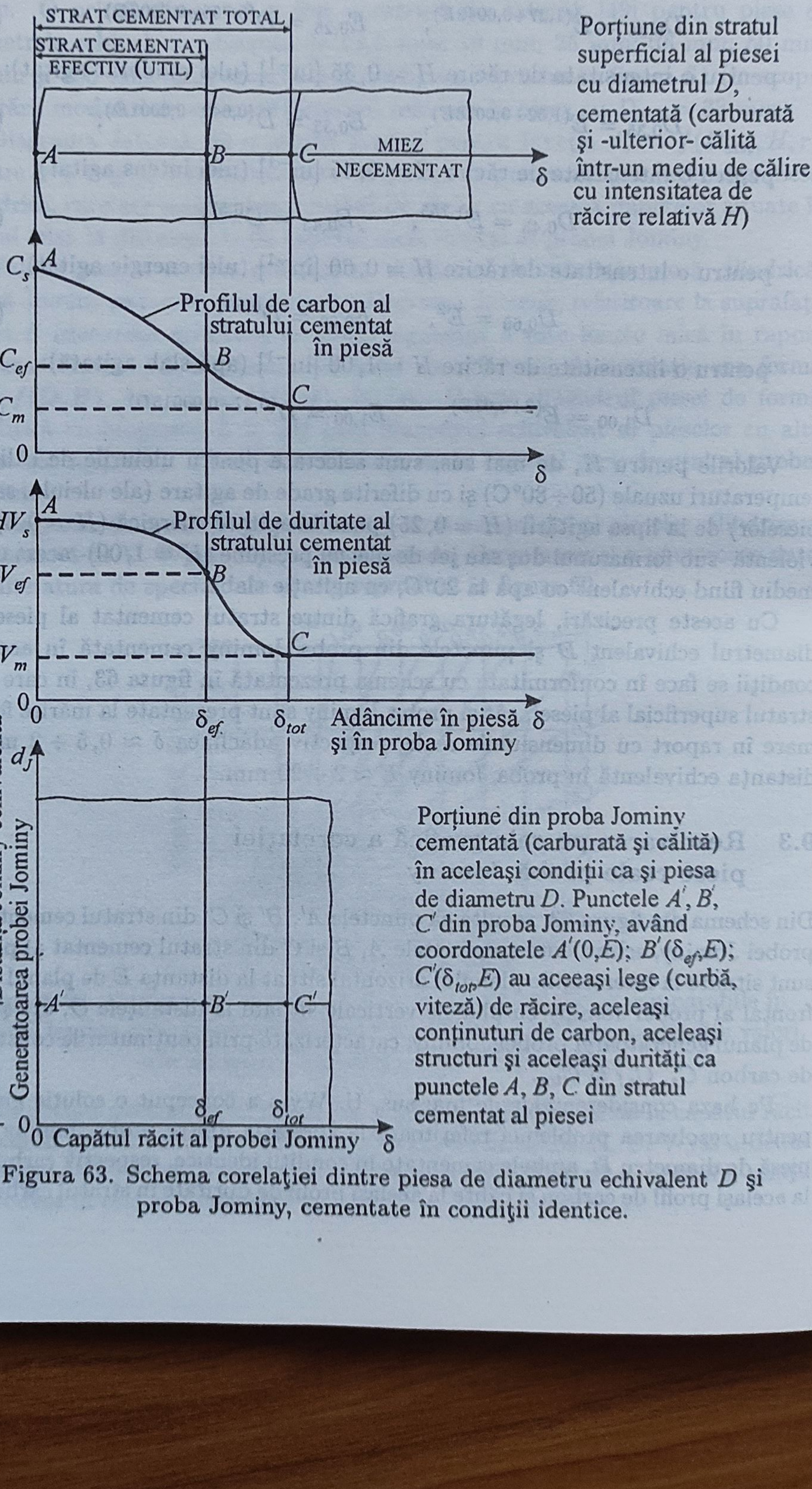


Figura 63. Schema corelaţiei dintre piesa de diametru echivalent D şi proba Jominy, cementate în condiţii identice.

Aplicarea soluţiei grafice a lui Wyss necesită cunoaşterea diametrului echivalent al piesei (D), a intensităţii de răcire a mediului de călire (H), a profilului de carbon al stratului cementat şi a curbelor de călibilitate -respectiv a curbelor duritate = f (% C)-, la diferite adâncimi $0 \leq \delta \leq \delta_{tot}$ din stratul cementat al probei Jominy.

Schema soluţiei grafice a lui Wyss este prezentată în detaliu în figura 64 pentru cazul concret al unor piese cu diametrul echivalent $D = 35$ mm, confecţionate din oţelul 16MnCr5 (cu 0,16% C; 1% Mn şi 1% Cr), carburate la $C_s = 0,8\%$ C şi călite în ulei cald, cu agitare medie, respectiv cu intensitatea de răcire $H = 0,35$.

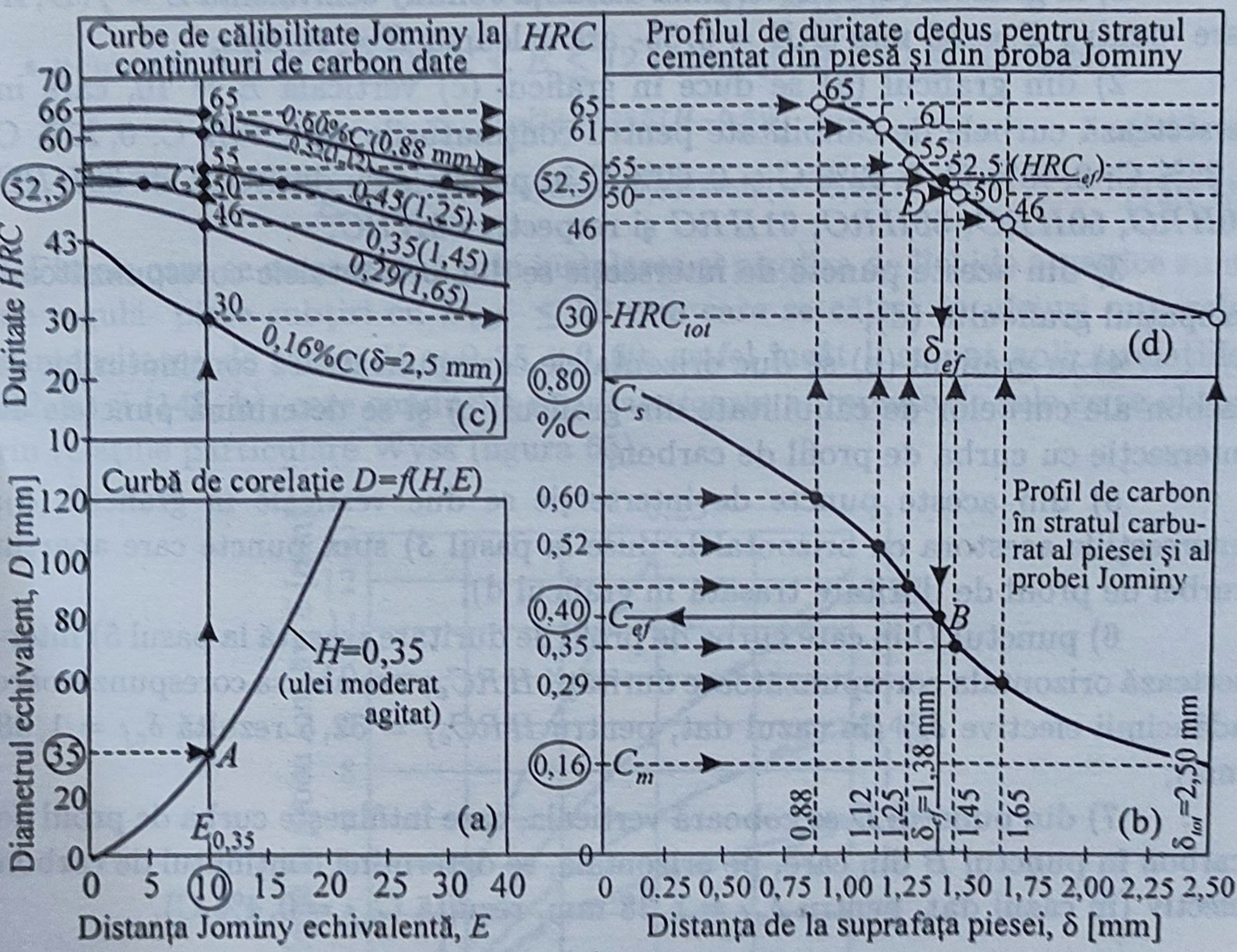


Figura 64. Deducerea profilului de duritate (d), al stratului cementat al pieselor şi al probei Jominy, din curbele de călibilitate Jominy (c), pentru un profil de carbon al stratului dat (b), după cementarea unor piese cu diametrul $D = 35$ mm din oţelul 16MnCr5, carburate la $C_s = 0,8\%C$ şi călite în ulei cu intensitatea de răcire $H = 0,35$ (după U. Wyss [50])

Sursele utilizate în construcţia schemei din figura 64 sunt următoarele:

a) curba $D = f(d_J)$ pentru $H = 0,35$ a fost preluată din figura 62;

b) curba de profil de carbon a fost trasată experimental prin metoda rectificării succesive a stratului carburat dintr-o probă cu dimensiunile $\phi 35 \times 105$ mm;

c) curbele de călibilitate au fost trasate experimental prin măsurarea durităţii HRC pe planele (platourile) paralele cu generatoarea probei Jominy, rectificată la adâncimile din stratul cementat, la care conţinutul de carbon este cel menţionat pe fiecare curbă (0,60% C; 0,52% C; 0,45% C; 0,35% C; 0,29% C şi 0,16% C).

Algoritmul soluţiei grafice este redat prin săgeţi în figura 64 şi are următorii paşi succesivi:

1) în graficul (a) se determină distanţa Jominy echivalentă $E = f(D, H)$, care -pentru $D = 35$ mm şi $H = 0,35$- are valoarea $E = 10$ mm;

2) din graficul (a) se duce în graficul (c) verticala $E = 10$, care intersectează curbele de călibilitate pentru conţinuturile de 0,16% C; 0,29% C; 0,35% C; 0,45% C; 0,52% C şi 0,60% C în punctele cu durităţile de $30HRC$; $46HRC$; $50HRC$; $55HRC$; $61HRC$ şi respectiv $65HRC$;

3) din aceste puncte de intersecţie se duc orizontalele corespunzătoare în spaţiul graficului (d);

4) în graficul (b) se duc orizontalele corespunzătoare conţinuturilor de carbon ale curbelor de călibilitate din graficul (c) şi se determină punctele de intersecţie cu curba de profil de carbon;

5) din aceste puncte de intersecţie se duc verticale în graficul (d); intersecţiile acestora cu orizontalele duse la pasul 3) sunt puncte care aparţin curbei de profil de duritate trasată în graficul d);

6) punctul D în care curba de profil de duritate trasată la pasul 5) intersectează orizontala corespunzătoare durităţii HRC_{ef} are abcisa corespunzătoare adâncimii efective δ_{ef} (în cazul dat, pentru $HRC_{ef} = 52,5$ rezultă $\delta_{ef} = 1,38$ mm);

7) din punctul D se coboară verticala, care întâlneşte curba de profil de carbon în punctul B din care, pe orizontală, se determină conţinutul de carbon efectiv (în cazul dat, pentru $\delta_{ef} = 1,38$ mm, rezultă $C_{ef} = 0,4\%$ C).

9.4 Eseu privind rezolvarea pe cale analitică a corelaţiei dintre piesele reale şi proba Jominy

Soluţia grafică prezentată anterior se poate transforma într-o soluţie analitică, dacă se dispune de ecuaţiile următoarelor curbe:

(a) curba $E = f(D, H)$;

(b) curba de profil de carbon $C = f(\delta)$;

(c) curbele de călibilitate Jominy $HRC = f(C, d)$.

(a) Pentru ecuaţia (a) se poate pleca de la prelucrarea matematică a relaţiilor particulare Wyss (137)-(141), în scopul generalizării lor. Încercările efectuate ne-au condus la două tipuri de relaţii generalizate diferite, aplicabile cu precizie satisfăcătoare pe domenii diferite de valori pentru variabilele H, D şi E:

- pentru $0,25 \leq H \leq 0,60$, $3 \leq E \leq 18$ (mm) şi $4 \leq D \leq 50$ mm:

$$D = \exp\left(1,5E^{0,625} - \frac{0,16 + 0,08E}{H}\right); \qquad (142, \text{a})$$

$$E = D^{(0,755-0,0003D)} - D\frac{H - 0,25}{3H - 0,25}; \qquad (142, \text{b})$$

- pentru $0,6 \leq H \leq 1,00$, $2 \leq E \leq 12$ (mm) şi $10 \leq D \leq 100$ mm:

$$D = E^{[2+0,075E(H-0,6)]}; \qquad (143, \text{a})$$

$$E = D^{[0,545-0,075H-0,000375D(H-0,6)]}. \qquad (143, \text{b})$$

Piesele care se cementează prin instalarea şi piroliza de lichide organice sunt - de regulă- piese subţiri cu $D_{ech.} \leq 50$ mm care se călesc în uleiuri minerale cu intensitatea de răcire $H \approx 0,25 \div 0,60$, astfel încât li se pot aplica relaţiile (142, a) şi (142, b), care conduc la rezultate foarte apropiate de cele ce se obţin prin relaţiile particulare Wyss (figura 65).

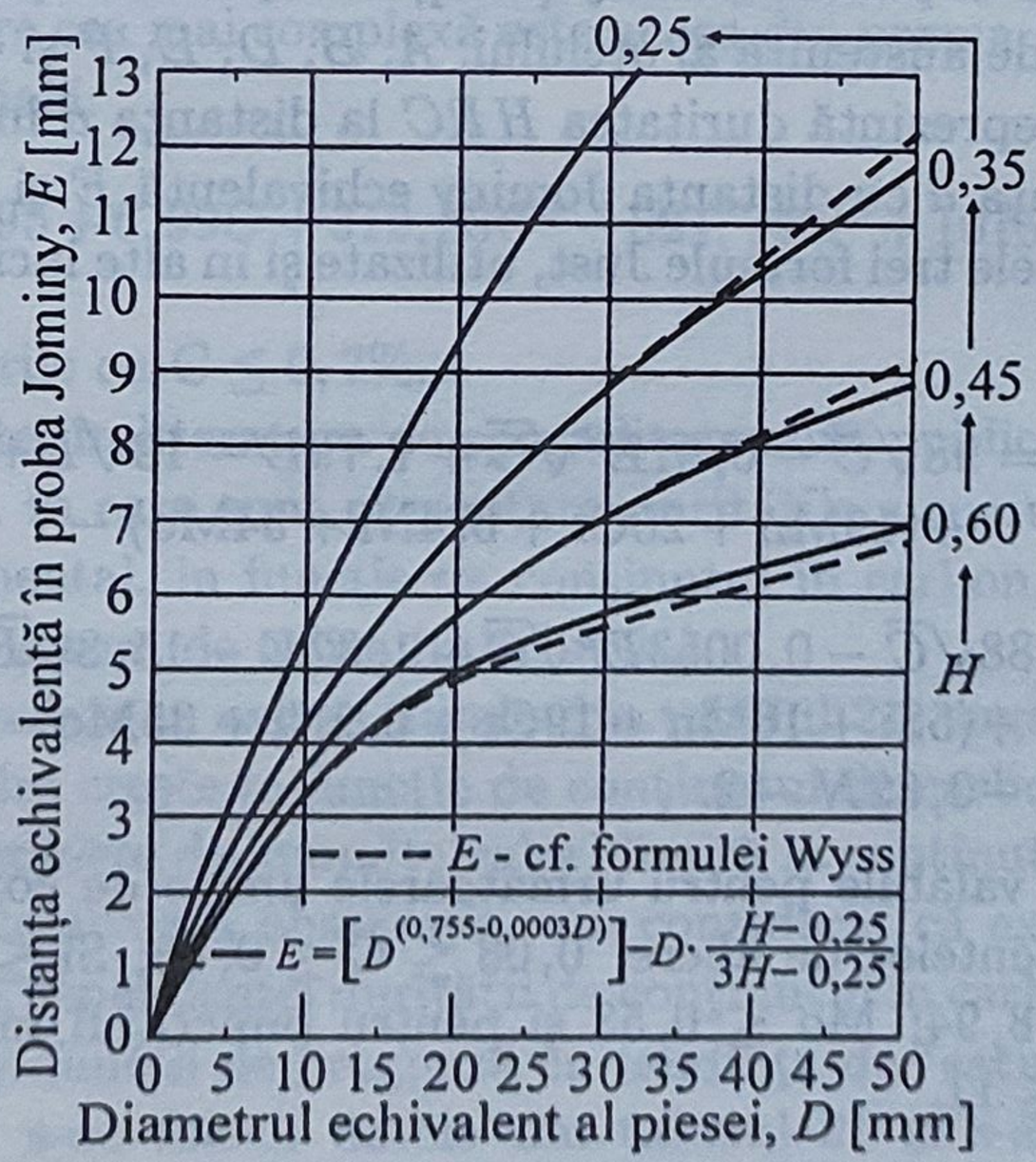


Figura 65. Comparaţie între relaţiile particulare Wyss şi relaţia generalizată (142, b)

(b) Pentru ecuaţia curbei de profil de carbon (b), se utilizează expresia soluţiei criteriale a ecuaţiei difuziei (27) scrisă sub forma:

$$C_\delta = C_m + \theta(C_s - C_m), \tag{144}$$

în care C_δ reprezintă %C la adâncimea δ, la sfârşitul carburării; C_m reprezintă %C în miez şi C_s reprezintă %C în suprafaţă, la sfârşitul carburării.

$$\theta = \operatorname{erfc}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{Dt_k}}\right) - \exp(h^2 Dt_k + h\delta) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{Dt_k}} + h\sqrt{D \cdot t_k}\right), \tag{145}$$

unde t_K este durata carburării şi $h = \dfrac{K}{D}$, cu K coeficientul de transfer de carbon superficial şi D coeficientul de difuzie a carbonului în austenită. Trasarea profilului de carbon se realizează prin utilizarea unui program corespunzător, cu ajutorul căruia se determină -mai întâi- durata de carbure activă (t_K).

(c) Pentru curbele de călibilitate Jominy (c), au fost deduse de către E. Just [53] mai multe relaţii de regresie de forma generală:

$$J_d = A\sqrt{C} - Bd^2\sqrt{C} + Dd - E\sqrt{d} + \sum k_i c_i - FN - G, \tag{146}$$

în care C reprezintă conţinutul de carbon al oţelului [%C]; c_i reprezintă conţinuturile de elemente de aliere ale oţelului [%E]; d reprezintă distanţa de la capătul răcit frontal al probei Jominy [mm]; N reprezintă punctajul ASTM al mărimii grăuntelui de austenită al oţelului; A, B, D, E, F şi G sunt coeficienţii de regresie; iar J_d reprezintă duritatea HRC la distanţa d în proba Jominy.

Înlocuind distanţa d cu distanţa Jominy echivalentă E şi J_d cu $HRC_{(E)}$, se pot reţine următoarele trei formule Just, utilizate şi în alte lucrări de specialitate [50]-[52]:

$$\begin{aligned} HRC_{(E)} = {} & 98\sqrt{C} - 0,01E^2\sqrt{C} + 1,79E - 19\sqrt{E} + \\ & + (19\text{Mn} + 20\text{Cr} + 6,4\text{Ni} + 34\text{Mo}) - 7 \end{aligned} \tag{147, a}$$

$$\begin{aligned} HRC_{(E)} = {} & 88\sqrt{C} - 0,0053E^2\sqrt{C} + 1,32E - 15,8\sqrt{E} + \\ & + (5\text{Si} + 16\text{Mn} + 19\text{Cr} + 6,3\text{Ni} + 35\text{Mo}) - \\ & - 0,82N - 2. \end{aligned} \tag{147, b}$$

Aceste relaţii sunt valabile pentru următoarele limite de concentraţii ale carbonului şi ale elementelor de aliere: $0,08 \leq \text{C} \leq 0,56$; $\text{Si} \leq 3,8$; $\text{Mn} \leq 1,88$; $\text{Cr} \leq 1,97$; $\text{Ni} \leq 8,94$; $\text{Mo} \leq 0,53$ şi pentru punctajul mărimii de grăunte austenic $1,5 \leq N \leq 11$.

$$\begin{aligned} HRC_{(E)} = {} & 102\sqrt{C} + 1,102E - 15,47\sqrt{E} + \\ & + (21\text{Mn} + 22\text{Cr} + 7\text{Ni} + 33\text{Mo}) - 16, \end{aligned} \tag{147, c}$$

valabilă pentru oţelurile cu $0,25 \leq \%C \leq 0,60$ şi cu limitele concentraţiilor elementelor de aliere de la relaţia (147, b).

Cele trei formule dau rezultate sensibil apropiate între ele, ca şi de curbele pentru unele oţeluri germane de cementare din lucrarea [52]. Ca urmare, în cele ce urmează s-a adoptat formula (147, c), scrisă sub forma:

$$HRC_{(E)} = 102\sqrt{C} + 1,102E - 15,47\sqrt{E} + S - 16, \qquad (148, a)$$

în care

$$S = 21\text{Mn} + 22\text{Cr} + 7\text{Ni} + 33\text{Mo}. \qquad (148, b)$$

În legătură cu aplicarea acestei formule, trebuie făcută precizarea că duritatea $HRC_{(E)}$ nu poate depăşi o valoare maximă, care este aceea a durităţii structurii complet martensitice (HRC_{100M}), dependentă -la rândul ei- de conţinutul în carbon al martensitei (respectiv, al austenitei care se transformă integral în martensită de călire). Pentru calculul acestei durităţi maxime E. Just a propus formula:

$$HRC_{100M} = 29 + 51C^{0,7}, \qquad (149)$$

aplicabilă la oţelurile (austenitele, martensitele de călire) cu conţinutul de carbon în limitele $0,1\% \leq C \leq 0,6\%$.

În afară de formula (149), în literatura de specialitate se mai dau şi alte formule, dintre care cea mai complexă este aceea din norma ASTM A 255/1989, cu forma polinomială:

$$HRC_{100M} = 35,395 + 6,99C + 312,33C^2 - 821,74C^3 + 1015,48C^4 - 538,34C^5, \qquad (150)$$

aplicabilă la oţelurile cu $\text{C} \leq 0,7\%$.

Pe de altă parte, în literatura de specialitate sunt publicate mai multe date sub formă grafică, în care sunt prezentate durităţile structurilor de călire, determinate experimental, în funcţie de conţinutul în carbon şi de proporţia de martensită din structura de călire (tabelul 21).

Graficele din care s-au extras datele din tabelul 21, sugerează că duritatea structurilor de călire creşte în funcţie de conţinutul de carbon după curbe care au tendinţa de apropiere de anumite valori limită la conţinuturi de carbon ridicate. Plecând de la această observaţie, am considerat că exprimarea analitică cea mai adecvată a dependenţei durităţii de conţinutul în carbon se poate obţine prin utilizarea unei funcţii de prognoză cu tendinţa de "saturaţie".

În acest scop, s-au folosit datele din tabelul 21 şi s-au explorat funcţii exponenţiale, logaritmice şi logistice, ale căror grafice au ordonata la origine diferită de zero şi pozitivă (deoarece este ştiut că fierul tehnic poate fi călit la o

structură de ferită aciculară "masivă" apropiată de a martensitelor cu carbon scăzut şi care, conform relaţiei (150), are valoarea 35,395 HRC).

Tabelul 21

Duritatea structurilor de călire după diferite surse bibliografice

% martensită	Sursa bibliografică	Duritatea HRC la conţinutul de carbon (%)							
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
100M	[a]	38,5	44	50,5	56	60	62,5	64,5	66
	[b]	37	44,5	51	56	61	63,5	65	66,5
	[c]	36	45	52	57	60	62,5	64,5	66
	[d]	36	44	50	55	59	63	65	66,5
	[e]	38,5	44,2	50,3	56,1	60,9	64,2	64,8	–
	[f]	39	45,5	51	55,8	60,4	64,6	–	–
	Medie surse	37,5	44,5	50,8	56	60,2	63,4	64,7	66,2
95M	[d]	33	40	47	52,5	57	61	–	–
90M	[d]	31	38	44,5	50,5	54,5	57,5	–	–
80M	[d]	28	35	41	46,5	50,5	54,5	–	–
50M	[a]	–	32,5	36	41,5	47	51,5	53	54
	[e]	26,2	30,7	37,5	42,4	46,6	50,7	53	–
	Medie surse	26,2	31,6	36,7	42	46,8	51,1	53	54

[a] Hodge-Orehoski (medie grafic); [b] Boyd-Field; [c] G. Krauss;
[d] Metals Handbook; [e] ASTM 255 [relaţia (140)]; [f] E. Juste [relaţia (136)]

Dintre funcţiile explorate, rezultatele cele mai apropiate de datele din literatura de specialitate, referitoare la duritatea structurii complet martensitice s-au obţinut cu funcţia logistică:

$$y = \frac{K}{1 + ae^{-bx}} \tag{151}$$

şi cu funcţia Johnson:

$$\ln y = K - \frac{a}{b + x}, \tag{152}$$

ale căror grafice de principiu sunt date în figura 66.

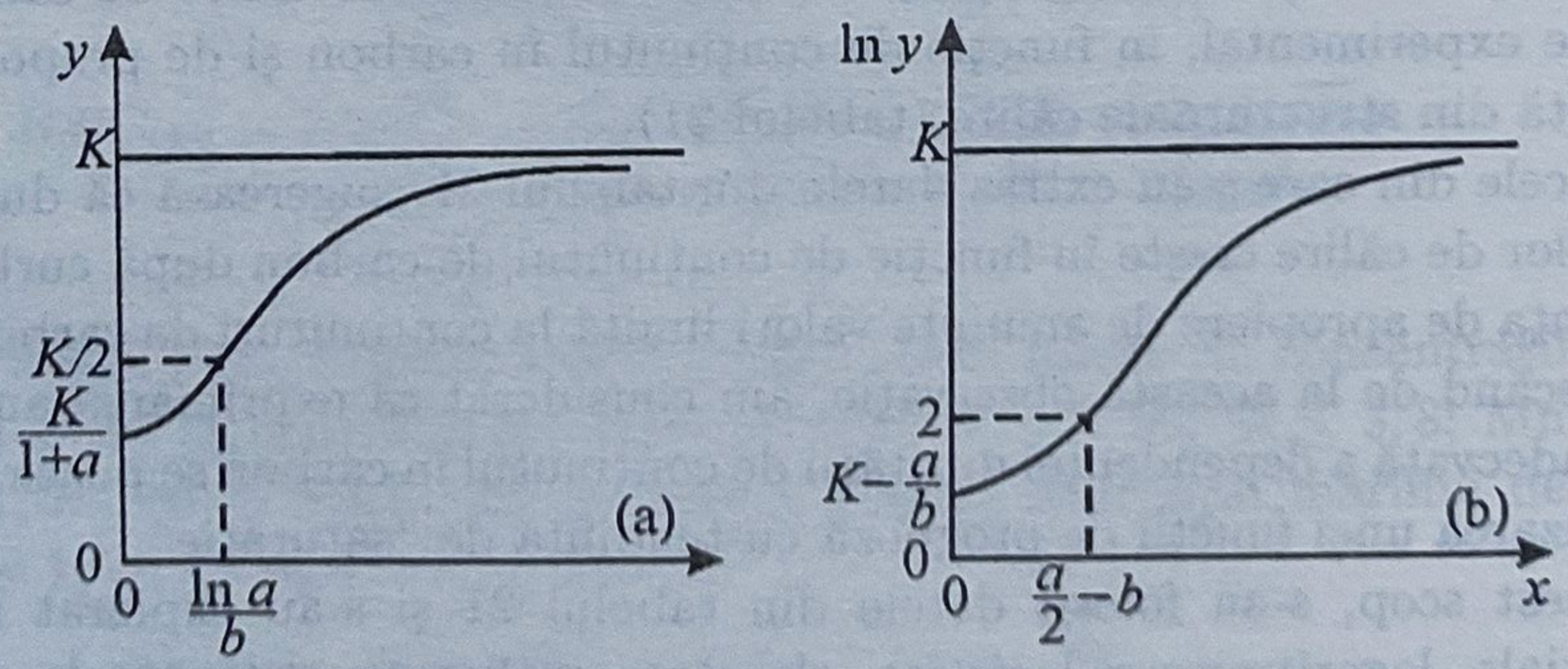


Figura 66. Graficele de principiu ale funcţiilor logistică (a) şi Johnson (b)

valabilă pentru oţelurile cu $0,25 \leq \%C \leq 0,60$ şi cu limitele concentraţiilor elementelor de aliere de la relaţia (147, b).

Cele trei formule dau rezultate sensibil apropiate între ele, ca şi de curbele pentru unele oţeluri germane de cementare din lucrarea [52]. Ca urmare, în cele ce urmează s-a adoptat formula (147, c), scrisă sub forma:

$$HRC_{(E)} = 102\sqrt{C} + 1,102E - 15,47\sqrt{E} + S - 16, \qquad (148, a)$$

în care

$$S = 21\text{Mn} + 22\text{Cr} + 7\text{Ni} + 33\text{Mo}. \qquad (148, b)$$

În legătură cu aplicarea acestei formule, trebuie făcută precizarea că duritatea $HRC_{(E)}$ nu poate depăşi o valoare maximă, care este aceea a durităţii structurii complet martensitice (HRC_{100M}), dependentă -la rândul ei- de conţinutul în carbon al martensitei (respectiv, al austenitei care se transformă integral în martensită de călire). Pentru calculul acestei durităţi maxime E. Just a propus formula:

$$HRC_{100M} = 29 + 51C^{0,7}, \qquad (149)$$

aplicabilă la oţelurile (austenitele, martensitele de călire) cu conţinutul de carbon în limitele $0,1\% \leq C \leq 0,6\%$.

În afară de formula (149), în literatura de specialitate se mai dau şi alte formule, dintre care cea mai complexă este aceea din norma ASTM A 255/1989, cu forma polinomială:

$$HRC_{100M} = 35,395 + 6,99C + 312,33C^2 - 821,74C^3 + 1015,48C^4 - 538,34C^5, \qquad (150)$$

aplicabilă la oţelurile cu $\text{C} \leq 0,7\%$.

Pe de altă parte, în literatura de specialitate sunt publicate mai multe date sub formă grafică, în care sunt prezentate durităţile structurilor de călire, determinate experimental, în funcţie de conţinutul în carbon şi de proporţia de martensită din structura de călire (tabelul 21).

Graficele din care s-au extras datele din tabelul 21, sugerează că duritatea structurilor de călire creşte în funcţie de conţinutul de carbon după curbe care au tendinţa de apropiere de anumite valori limită la conţinuturi de carbon ridicate. Plecând de la această observaţie, am considerat că exprimarea analitică cea mai adecvată a dependenţei durităţii de conţinutul în carbon se poate obţine prin utilizarea unei funcţii de prognoză cu tendinţa de "saturaţie".

În acest scop, s-au folosit datele din tabelul 21 şi s-au explorat funcţii exponenţiale, logaritmice şi logistice, ale căror grafice au ordonata la origine diferită de zero şi pozitivă (deoarece este ştiut că fierul tehnic poate fi călit la o

structură de ferită aciculară "masivă" apropiată de a martensitelor cu carbon scăzut şi care, conform relaţiei (150), are valoarea 35,395 HRC).

Tabelul 21

Duritatea structurilor de călire după diferite surse bibliografice

% martensită	Sursa bibliografică	Duritatea HRC la conţinutul de carbon (%)							
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
100M	[a]	38,5	44	50,5	56	60	62,5	64,5	66
	[b]	37	44,5	51	56	61	63,5	65	66,5
	[c]	36	45	52	57	60	62,5	64,5	66
	[d]	36	44	50	55	59	63	65	66,5
	[e]	38,5	44,2	50,3	56,1	60,9	64,2	64,8	–
	[f]	39	45,5	51	55,8	60,4	64,6	–	–
	Medie surse	37,5	44,5	50,8	56	60,2	63,4	64,7	66,2
95M	[d]	33	40	47	52,5	57	61	–	–
90M	[d]	31	38	44,5	50,5	54,5	57,5	–	–
80M	[d]	28	35	41	46,5	50,5	54,5	–	–
50M	[a]	–	32,5	36	41,5	47	51,5	53	54
	[e]	26,2	30,7	37,5	42,4	46,6	50,7	53	–
	Medie surse	26,2	31,6	36,7	42	46,8	51,1	53	54
[a] Hodge-Orehoski (medie grafic); [b] Boyd-Field; [c] G. Krauss; [d] Metals Handbook; [e] ASTM 255 [relaţia (140)]; [f] E. Juste [relaţia (136)]									

Dintre funcţiile explorate, rezultatele cele mai apropiate de datele din literatura de specialitate, referitoare la duritatea structurii complet martensitice s-au obţinut cu funcţia logistică:

$$y = \frac{K}{1 + ae^{-bx}} \tag{151}$$

şi cu funcţia Johnson:

$$\ln y = K - \frac{a}{b + x}, \tag{152}$$

ale căror grafice de principiu sunt date în figura 66.

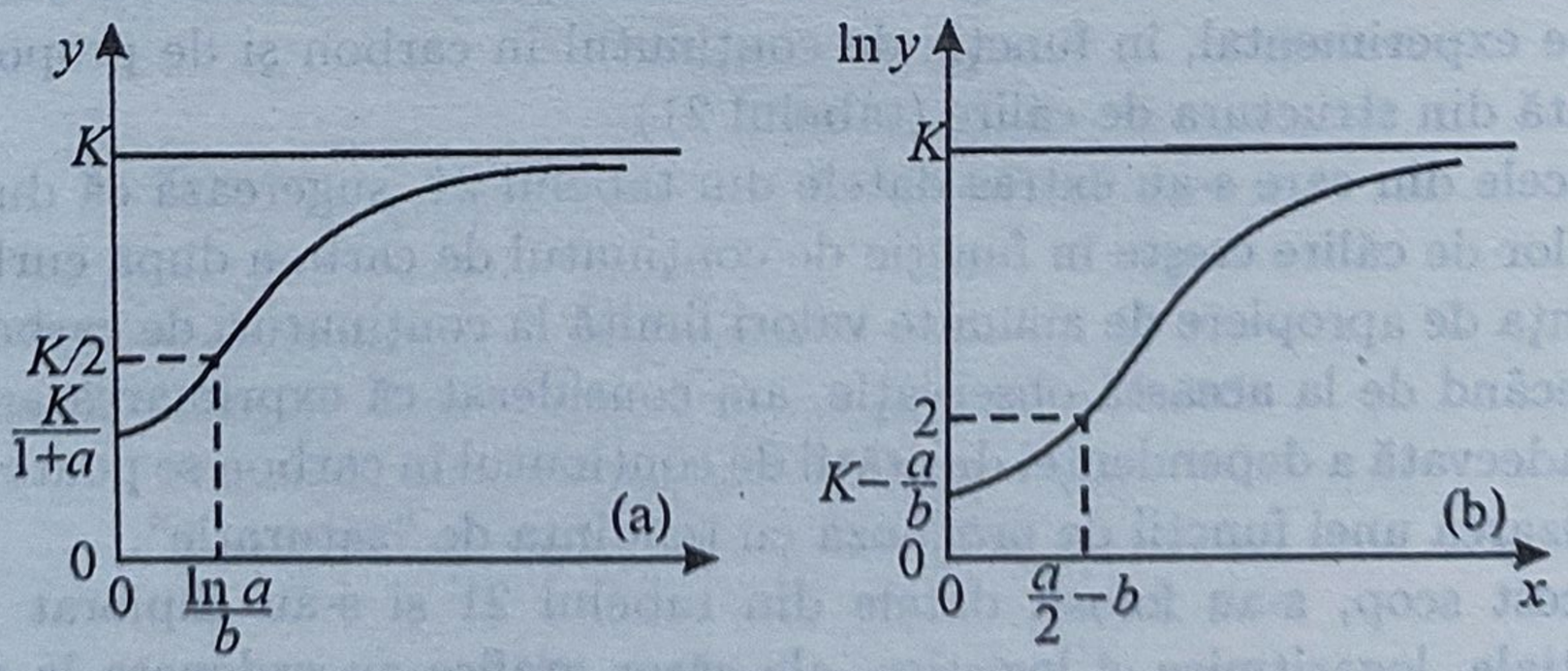


Figura 66. Graficele de principiu ale funcţiilor logistică (a) şi Johnson (b)

Pentru duritatea structurii complet martensitice, cele două funcţii au formele particulare:

$$HRC_{100M} = \frac{70}{1 + 1,35\exp(-4,24C)}; \tag{153}$$

$$HRC_{100M} = \exp\left(4,55 - \frac{0,36}{0,27 + C}\right). \tag{154}$$

Formulele (153) şi (154) dau rezultate foarte apropiate între ele şi de datele experimentale la conţinuturi de $0,1 \div 0,8\%$ C, cele mai frecvent întâlnite în straturile cementate prin instilarea de lichide organice. În plus, funcţia Johnson se poate utiliza cu rezultate satisfăcătoare şi pentru calculul durităţii straturilor de călire în care proporţia de martensită scade până la 50%. Relaţia generală şi relaţiile auxilare de calcul sunt date în figura 67.

Întrucât în multe lucrări de specialitate duritatea este exprimată în unităţi Vickers, este necesară şi o relaţie pentru echivalarea cu cifrele de duritate Rockwell. În acest scop, s-au prelucrat matematic tabele şi grafice de echivalenţă *HRC-HV* şi s-au obţinut următoarele relaţii, în funcţie de sarcina utilizată la determinarea durităţii Vickers:

- pentru sarcini $F \leq 1$ Kgf:

$$\text{a)}\quad HRC = 193\lg HV - 21,4\lg^2 HV - 316;$$

$$\text{b)}\quad \lg HV = \frac{193 - \sqrt{10200 - 85,6HRC}}{42,8}; \tag{155}$$

- pentru sarcini $F \geq 5$ Kgf:

$$\text{a)}\quad HRC = 144,2\lg HV - 12,26\lg^2 HV - 252;$$

$$\text{b)}\quad \lg HV = \frac{144,2 - \sqrt{8436 - 49HRC}}{24,5}. \tag{156}$$

În legătură cu datele furnizate de curbele şi relaţiile din figura 67, trebuie precizat că acestea se referă la cazul "ideal", în care răcirea austenitei supuse călirii se face până sub punctul M_f, care -ca şi punctul M_s- scade cu creşterea conţinutului în carbon al oţelului (austenitei) şi devine negativ la $C > 0,6\%$. În acest caz, dacă răcirea austenitei se face până la temperatura ambiantă (sau chiar mai sus), în structura de călire se păstrează o proporţie semnificativă de austenită reziduală, care scade valoarea durităţii sub aceea indicată de curbele din figura 67.

De regulă, proporţia de austenită reziduală se calculează cu relaţia Koistinen-Marburger:

$$\%A_{rez} = 100\exp\left[-0,011(M_s - 20)\right], \tag{157}$$

în care punctul M_s poate fi calculat cu relaţia Brandis:

$$M_s = 548 - 440C - (14Si + 26Mn + 11Cr + 14Ni + 9Mo). \quad (158)$$

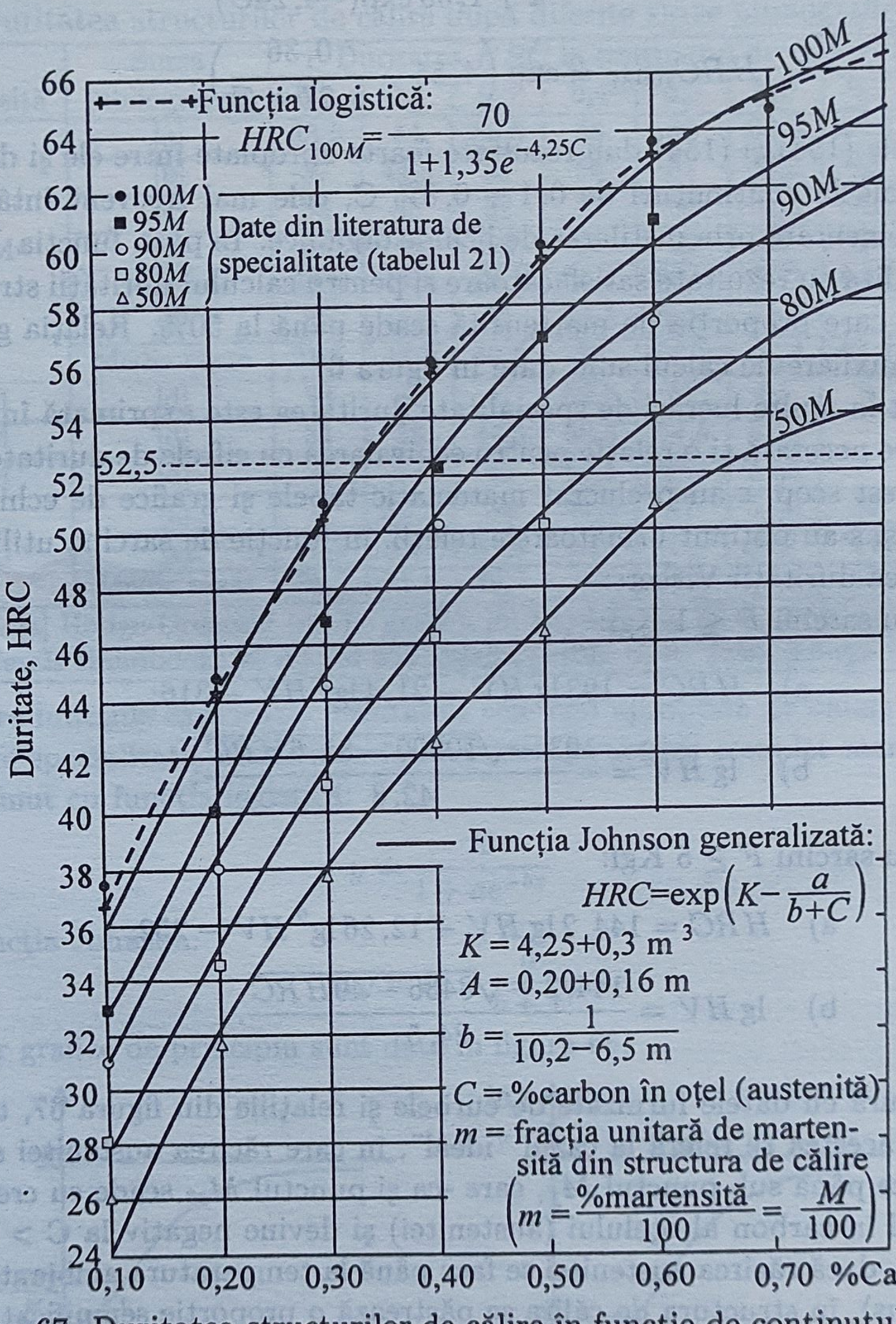


Figura 67. Duritatea structurilor de călire în funcţie de conţinutul în carbon al oţelului (austenitei) şi de proporţia de martensită din structură
—— Curbe trasate cu funcţia Johnson;
– – – Curbă trasată cu funcţia logistică

Scăderea de duritate provocată de prezenţa austenitei reziduale se poate

calcula cu relaţia orientativă:

$$\text{a)} \quad \Delta HV \approx \frac{\%A_{rez}}{0,10 + 0,015\,(\%A_{rez})}, \tag{159}$$

dedusă din datele furnizate de G. Krauss pentru durităţile structurilor complet martensitice (la răcire sub punctul M_f) şi ale structurilor formate din martensită + austenită reziduală (la răcirea până la temperatura ambiantă). Dacă duritatea stratului cementat se măsoară în HRC se poate utiliza relaţia orientativă:

$$\text{b)} \quad \Delta HRC \approx \frac{\%A_{rez}}{1 + 0,2\,(\%A_{rez})}. \tag{159}$$

Revenind la soluţia analitică a corelaţiei dintre proba Jominy şi piesele reale, care trebuie să se finalizeze prin trasarea curbei de profil de duritate al stratului cementat al piesei, observăm că această soluţie se materializează într-un model matematic al subprocesului de călire, al cărui algoritm are ca bază de plecare, cunoaşterea datelor iniţiale referitoare la următoarele variabile independente:

a) compoziţia chimică a oţelului, respectiv factorul de aliere

$$S = 21\text{Mn} + 22\text{Cr} + 7\text{Ni} + 33\text{Mo}$$

b) geometria pieselor supuse cementării, respectiv diametrul echivalent D_{ech};

c) intensitatea de răcire a mediului de călire, respectiv intensitatea relativă Grossmann (H);

d) duritatea efectivă impusă (HRC_{ef});

e) adâncimea de cementare efectivă impusă (δ_{ef}).

Plecând de la aceste date iniţiale, **algoritmul modelului matematic** va consta din efectuarea următorilor paşi succesivi:

Pasul I. Cunoscând geometria pieselor, se calculează diametrul echivalent $D_{ech.}$ cu una dintre relaţiile din figura 57.

Pasul II. Cunoscând D_{ech} şi H, se calculează distanţa echivalentă (E) de la capătul răcit al probei Jominy cu relaţia (142, b), scrisă sub forma:

$$E = D_{ech}^{(0,755 - 0,0003 D_{ech.})} - D_{ech}\left(\frac{H - 0,25}{3H - 0,25}\right). \tag{160}$$

Pasul III. Cunoscând E şi S şi atribuind durităţii valoarea HRC_{ef}, se calculează conţinutul de carbon efectiv C_{ef} cu ajutorul relaţiei (148), scrisă sub forma:

$$HRC_{ef} = 102\sqrt{C_{ef}} + 1,1E - 15,47\sqrt{E} + S - 16, \tag{161}$$

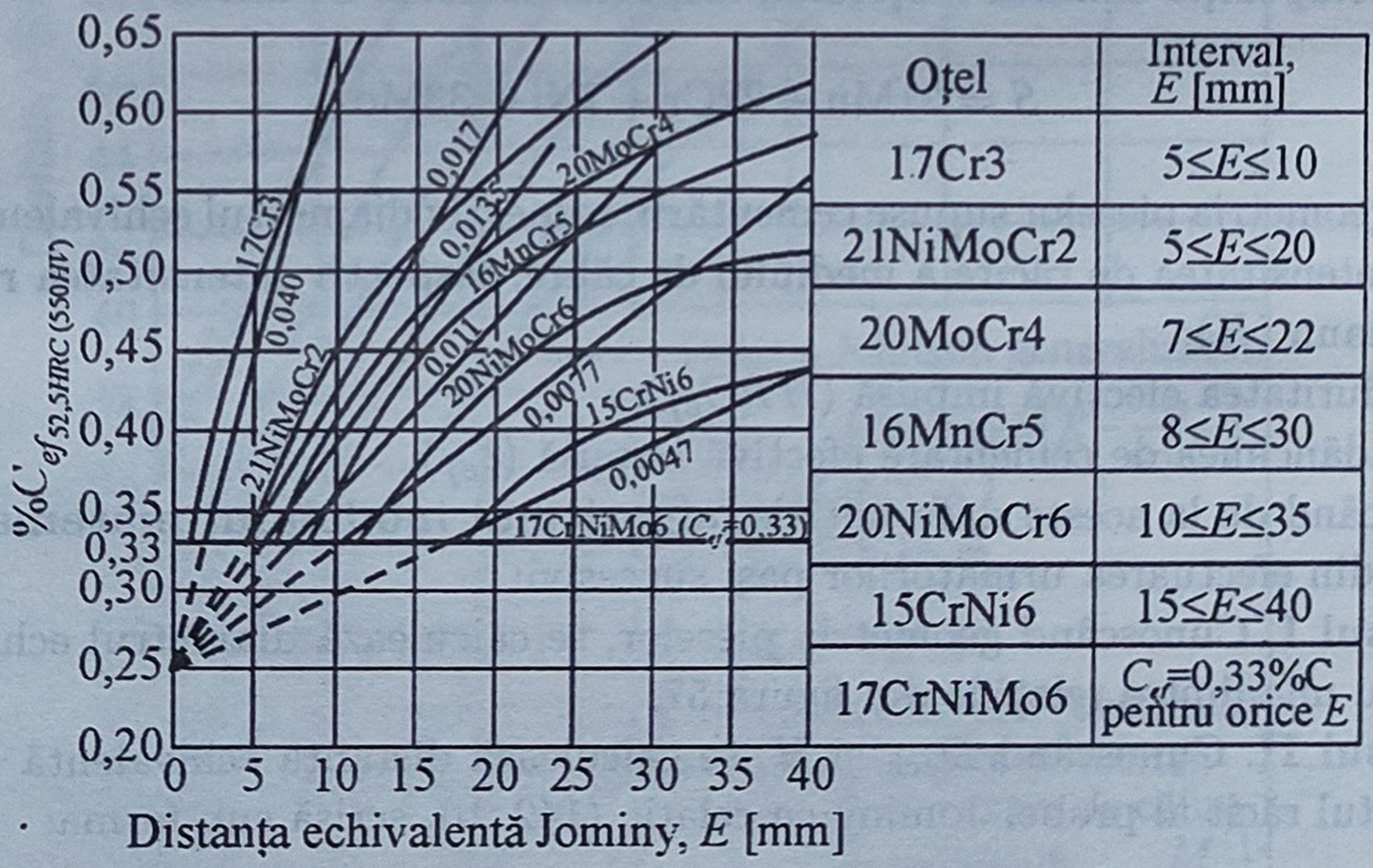
care duce la relaţia:

$$C_{ef} = \left[\frac{(HRC_{ef} + 16 - S) + 15,47\sqrt{E} - 1,1E}{102}\right]^2 . \qquad (162)$$

În literatura de specialitate şi în practica industrială a cementării, pentru duritatea efectivă se foloseşte cel mai frecvent valoarea $HRC_{ef} = 52,5$ (respectiv $HV_{ef} = 550$). Utilizând această valoare, relaţia (162) capătă forma particulară:

$$C_{ef\,52,5HRC(550HV)} = \left[\frac{(68,5 - S) + (15,47\sqrt{E} - 1,1E)}{102}\right]^2 . \qquad (163)$$

U. Wyss a trasat curbele (parabolele) $C_{ef\,52,5} = f(E, S)$ pentru mai multe oţeluri de cementare germane (figura 68) cu compoziţia chimică medie (conform DIN), dar fără a menţiona formula de calcul sau valoarea efectivă a factorilor de aliere S.



Oţel	Interval, E [mm]
17Cr3	$5 \le E \le 10$
21NiMoCr2	$5 \le E \le 20$
20MoCr4	$7 \le E \le 22$
16MnCr5	$8 \le E \le 30$
20NiMoCr6	$10 \le E \le 35$
15CrNi6	$15 \le E \le 40$
17CrNiMo6	C'_{ef}=0,33%C pentru orice E

Figura 68. Corelaţia dintre conţinutul de carbon efectiv şi distanţa echivalentă Jominy la diferite oţeluri germane de compoziţie chimică medie standard [50]

În plus, U. Wyss a propus utilizarea unei relaţii liniare pentru calculul conţinutului de carbon efectiv, de forma:

$$C_{ef\,52,5} = 0,25 + f_c \cdot E, \qquad (164)$$

în care panta f_c este un factor de călibilitate al oţelului, având valorile înscrise pe dreptele respective, trasate în figura 68.

În legătură cu această abordare a problemei, este de observat că utilizarea relaţiei (164) este posibilă numai pentru anumite intervale pentru distanţa echivalentă E, intervale pe care valoarea obţinută pentru $C_{ef_{52,5}}$ nu este mai mică de $0,33\%$ şi nu se abate cu mai mult de $\pm 0,03\%$ în raport cu curba (parabola) pe care o înlocuieşte dreapta corespunzătoare unui oţel dat. Aceste limite pentru E sunt menţionate în tabelul din dreapta figurii 68.

În prezenta lucrare s-a calculat conţinutul de carbon efectiv cu formula (163), atât pentru oţelurile germane, cât şi pentru oţelurile româneşti de cementare de compoziţie chimică medie conform DIN şi conform STAS, utilizând pentru calculul factorului de aliere formula

$$S = 21\mathrm{Mn} + 22\mathrm{Cr} + 7\mathrm{Ni} + 33\mathrm{Mo}$$

(tabelul 22).

Tabelul 22

Compoziţiile chimice medii şi factorul de aliere S al oţelurilor de cementare germane şi româneşti standardizate

Simbol oţel	Compoziţia chimică medie %						Factor de aliere, S
	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	
15Cr3	0,15	0,50	0,65	–	–	–	25,30
15CrO8	0,15	0,55	0,85	–	–	–	30,25
21NiMoCr2	0,21	0,80	0,50	0,55	0,20	–	38,25
20MoCr4	0,20	0,75	0,40	–	0,45	–	39,40
16MnCr5	0,16	1,15	0,95	–	–	–	45,05
18MnCr10	0,18	1,05	1,05	–	–	–	45,15
21TiMnCr12	0,21	0,95	1,15	–	–	0,07	45,25
20MoNi35	0,20	0,55	–	3,50	0,25	–	44,30
13CrNi30	0,13	0,45	0,75	2,95	–	–	46,60
20NiMoCr6	0,20	0,60	0,70	1,50	0,30	–	48,40
15CrNi6	0,15	0,50	1,55	1,55	–	–	55,45
21MoMnCr12	0,21	1,00	1,20	–	0,25	–	55,65
17CrNiMo6	0,17	0,50	1,65	1,55	0,30	–	67,55

Variaţia conţinutului de carbon efectiv cu distanţa echivalentă Jominy pentru oţelurile respective este prezentată în figura 69.

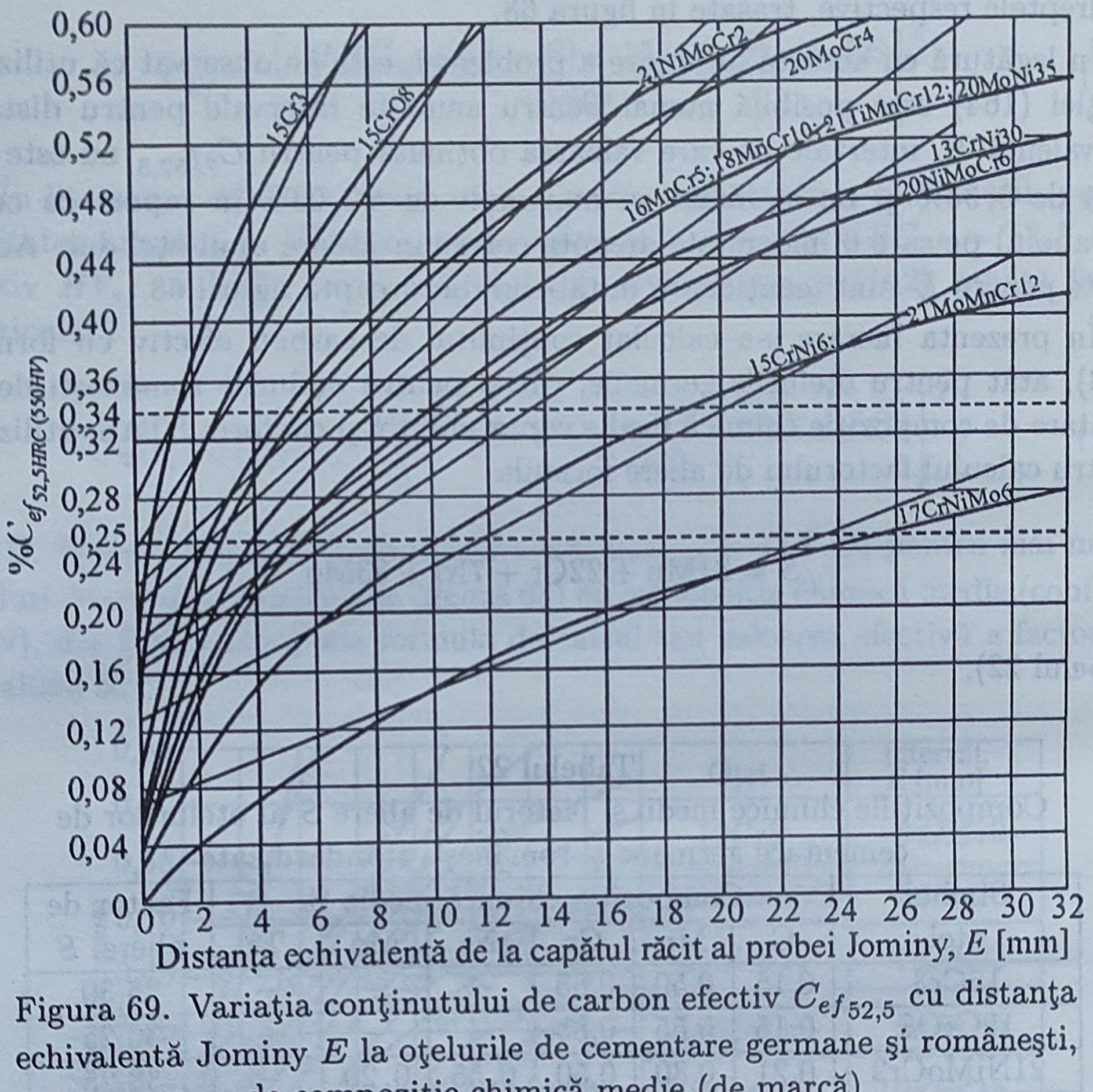


Figura 69. Variaţia conţinutului de carbon efectiv $C_{ef\,52,5}$ cu distanţa echivalentă Jominy E la oţelurile de cementare germane şi româneşti, de compoziţie chimică medie (de marcă)

Analiza curbelor din figura 69 conduce la următoarele observaţii:

a) la oţelurile cu valoare apropiată a factorului de aliere S, curbele sunt apropiate sau -chiar- se pot suprapune (cazul oţelurilor 20MoNi35, 16MnCr5, 18MnCr10 şi 21TiMnCr12, care au $S = 44,3 \div 45,25$ şi oţelurilor 15CrNi6 şi 21MoMnCr12, care au $S \approx 55,55$);

b) ordonatele la origine şi alura curbelor scad accentuat cu creşterea valorii factorului de aliere S. Ca urmare, curbele pot fi înlocuite cu drepte cu pante diferite, dar şi cu ordonate la origine diferite, ambele dependente de factorul de aliere S.

Punând condiţia ca dreptele înlocuitoare să nu conducă la abateri mai mari de $\pm 0,03\%$ C, s-a obţinut ecuaţia generalizată a acestor drepte, având forma:

$$C_{ef_{52,5}} = C_{ef_0} + f_c \cdot E, \qquad (165, \text{a})$$

în care ordonata la origine Cef_0 şi panta f_c depind de factorul de aliere S, respectiv:

$$C_{ef_0} = 0,41 - 0,005S, \tag{165, b}$$

$$f_c = 6,5e^{-1,6 \ln S}. \tag{165, c}$$

Valorile particulare ale acestor mărimi şi intervalele de aplicabilitate a relaţiei de linearizare (165), pentru oţelurile de cementare standardizate, sunt date în tabelul 23.

Tabelul 23

Valorile parametrilor C_{ef_0} şi f_c şi intervalele pentru E, în care este aplicabilă relaţia de linearizare (165), la oţelurilor de cementare germane şi româneşti cu compoziţia chimică medie standardizată

Oţel	Factor de aliere, S	C_{ef_0}	f_c	Interval E^* ($\%C_{ef}$)
15Cr3	25,30	0,28	0,043	$4(0,45) \div 7(0,58)$
15CrO8	30,25	0,26	0,030	$4(0,38) \div 10(0,56)$
21NiMoCr2	38,25	0,22	0,0195	$4(0,30) \div 18(0,57)$
20MnCr4	39,40	0,21	0,018	$4(0,28) \div 20(0,57)$
20MoNi35 16MnCr5 18MnCr10 21TiMnCr12	45	0,185	0,0145	$4(0,24) \div 26(0,56)$
13CrNi30	46,6	0,18	0,014	$4(0,24) \div 25(0,52)$
20NiMoCr6	48,4	0,17	0,013	$4(0,22) \div 25(0,50)$
15CrNi6 21MoMnCr12	55,5	0,13	0,0105	$4(0,17) \div 30(0,44)$
17CrNiMo6	67,5	0,07	0,0077	$4(0,10) \div 30(0,30)$
* Pentru E s-a luat $E \geq 4$ mm, impus de relaţiile E. Just şi (142, b)				

În realitate, conţinutul de carbon efectiv nu poate avea valori mai mici decât acela care asigură o anumită proporţie minimă de martensită în structura de călire. Astfel, dacă în figura 67 se duce orizontala corespunzătoare durităţii efective de $52,5HRC$, se constată că aceasta este asigurată la următoarele combinaţii de conţinuturi de carbon efectiv şi de proporţii de martensită în structura de călire:

%Martensită (M)	100	95	90	80	50
$\%C_{ef_{52,5}}$	0,34	0,40	0,45	0,56	0,70

Pe intervalul $80 \leq M \leq 100\%$, conţinutul de carbon efectiv variază liniar cu proporţia de martensită, conform relaţiei

$$\%C_{ef\,52,5} = 1,44 - 0,011M. \tag{166}$$

Punând condiţia ca la adâncimea de cementare efectivă proporţia de martensită trebuie să fie cuprinsă în intervalul menţionat (pentru a se asigura caracteristici mecanice corespunzătoare stratului cementat), se deduce că valoarea maximă a conţinutului de carbon efectiv nu trebuie să depăşească 0,56% C (valoare care se apropie de conţinutul marginal de circa 0,8% C, cu reducerea drastică a adâncimii de cementare, în special la oţeluri de călibilitate redusă, respectiv cu $S \leq 30$). Pe de altă parte, valoarea mărimii $C_{ef\,52,5}$ nu poate coborî cu mult sub 0,34% C, deoarece chiar dacă structura de călire la adâncimea efectivă este complet martensitică -duritatea ei scade semnificativ sub valoarea impusă $(52,5HRC)$-. Acesta este motivul pentru care U. Wyss a adoptat pentru oţelul 17CrNiMo6 valoarea $C_{ef} = 0,33\%$, deşi în stratul cementat al acestui oţel, relaţia (163) şi figura 69 arată că s-ar putea obţine duritatea $52,5HRC$ chiar la conţinutul de 0,17% C din miez (la $E = 13$ mm).

Într-o lucrare ulterioară [52], Weissohn şi Roempler sugerează ca valoare minimă pentru conţinutul de carbon concentraţia de 0,28%C (pentru care $HRC_{100M} \approx 49,4$; conform figurii 67). Adoptarea unei valori inferioare aceleia de 0,34% C ar putea fi justificată, pentru oţelurile de cementare aliate, prin faptul că martensita aliată are duritatea mai mare cu $1 \div 2HRC$ ca a aceleia nealiate.

În concluzie, la calculul conţinutului de carbon efectiv ($C_{ef_{52,5HRC}}$) se pot utiliza relaţiile de linearizare (165, a,b,c), cu condiţiile suplimentare:

a) $E \geq 4$ mm;

b) $0,28 \leq C_{ef\,52,5HRC} \leq 0,56\%$ (respectiv $100 \geq M \geq 80\%$).

Pasul IV. Cunoscând C_{ef} şi impunând δ_{ef}, se poate calcula durata de carburare (t_K) la carburarea izotermă cu ciclu singular sau durata de carburare activă (t_K) şi durata de difuzie (t_D) la carburarea cu două trepte.

Efectuarea acestui calcul impune cunoaşterea parametrilor tehnologici ai subprocesului de carburare, respectiv cunoaşterea regimului termic (t_K, t_D) şi a regimului chimic (C_{pot_K}, C_{pot_D}), precum şi evaluarea corespunzătoare a coeficientului de transfer de carbon superficial (K) şi a coeficientului de difuzie a carbonului în austenită (D). Ca urmare, pasul IV face legătura dintre subprocesul de călire şi subprocesul de carburare, care are un model matematic (respectiv, un program) propriu, prin a cărui aplicare se trasează profilul de carbon al stratului.

Pasul V se bazează pe cunoaşterea profilului de carbon şi a legii (curbei) de răcire a stratului şi are ca scop final *trasarea profilului de duritate al stratului.*

Profilul de carbon este determinat după parcurgerea pasului IV, iar curba de răcire se trasează prin aplicarea relaţiei (135).

Metoda cea mai directă de determinare şi trasare a profilului de duritate, constă în suprapunerea curbei de răcire a stratului cementat peste diagramele TRC (de transformare la răcire continuă) ale diferitelor "oţeluri" din adâncimea stratului, care au conţinuturi de carbon descrescătoare de la suprafaţă către miez. Metoda este ilustrată schematic, în figura 70, pentru cazul în care s-ar cunoaşte digramele TRC ale oţelului supus cementării, dar cu trei conţinuturi de carbon diferite:

a) cu conţinutul de carbon al miezului, C_m;
b) cu conţinutul de carbon efectiv, C_{ef};
c) cu conţinutul de carbon al suprafeţei, C_s.

Întrucât punctele M_s şi domeniile de transformare din cele trei diagrame sunt amplasate diferit în planul T-t (mai jos şi către dreapta pe măsura creşterii conţinutului de carbon), intersecţiile acestora cu curba de răcire a stratului conduc la structuri diferite (cu proporţii descrescătoare de bainită şi crescătoare de martensită), respectiv cu durităţi diferite ($HRC_m < HRC_{ef} < HRC_{100M}$).

Pentru o trasare cât mai precisă a profilului de duritate, este necesară cunoaşterea unui număr de minim 5-6 diagrame TRC, corespunzătoare la tot atâtea conţinuturi de carbon pentru un oţel în a cărui compoziţie chimică toate celelalte elemente permanent însoţitoare şi de aliere au aceleaşi conţinuturi. Însă, o asemenea "arhivă" tehnică nu este accesibilă -în prezent- nici în cele mai bogate baze de date referitoare la oţelurile de cementare uzuale.

Pentru a se surmonta această dificultate, se poate recurge la o metodă de calcul a durităţii, bazată pe cunoaşterea compoziţiei chimice şi a unui parametru cinetic caracteristic legii (curbei) de răcire a stratului cementat. Un astfel de parametru poate fi durata de răcire la trecerea printr-o anumită temperatură cuprinsă între temperatura de austenitizare (T_A) şi temperatura ambiantă (T_{amb}). Cei mai utilizaţi parametrii cinetici de acest tip sunt duratele de trecere prin temperaturile de 700°C, 500°C şi 300°C, respectiv duratele t_{700}, t_{500} şi t_{300}, puse în evidenţă şi pe diagramele TRC din figura 70. Cum datele prezentate în literatura de specialitate se referă -de regulă- la temperatura de austenitizare $T_A = 850°C$, parametrii absoluţi menţionaţi pot fi înlocuiţi cu parametrii relativi $t_{0,825T_A}$, $t_{0,59T_A}$, respectiv $t_{0,35T_A}$.

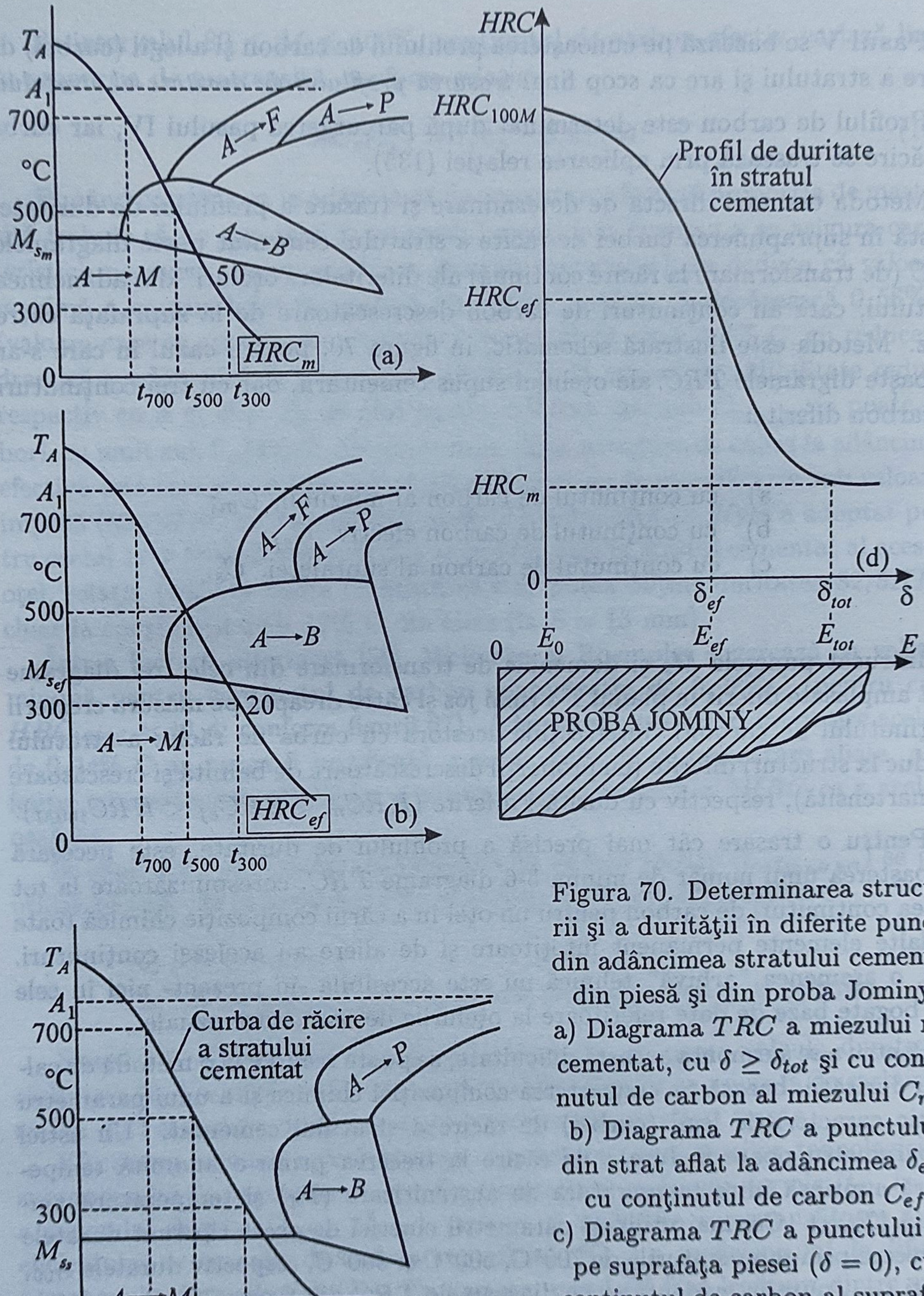


Figura 70. Determinarea structurii şi a durităţii în diferite puncte din adâncimea stratului cementat din piesă şi din proba Jominy.
a) Diagrama TRC a miezului necementat, cu $\delta \geq \delta_{tot}$ şi cu conţinutul de carbon al miezului C_m;
b) Diagrama TRC a punctului din strat aflat la adâncimea δ_{ef}, cu conţinutul de carbon C_{ef};
c) Diagrama TRC a punctului de pe suprafaţa piesei ($\delta = 0$), cu conţinutul de carbon al suprafeţei C_s; d) Profilul de duritate al stratului cementat din piesă şi din proba Jominy

În afara acestor durate de răcire se mai utilizează şi alţi parametri cinetici, precum duratele de răcire între două temperaturi date ($\Delta t_{500}^{T_A}$, Δt_{500}^{800}, Δt_{300}^{700}), sau vitezele instantanee de răcire la trecerea curbei de răcire printr-o temperatură dată (v_{750}; v_{700}; v_{500}; v_{300}), sau viteza medie de răcire într-un interval termic ($\bar{v}_{300}^{700}$).

Avantajul utilizării acestor factori cinetici este acela că se pot construi diagrame structurale (diagrame TRC) în coordonatele T-lg t sau T-lg v în care curbele de răcire sunt înlocuite prin verticalele lg t sau lg v şi -pe baza acestora- diagrame structurale în coordonatele % constituienţi structurali - lg t (lg v).

(A) Metoda Maynier-Carsi. În lucrările [55] şi [56] este utilizată o metodă de calcul dedusă din analiza statistică a 251 diagrame TRC, metodă în care factorul cinetic luat în cosideraţie este viteza de răcire instantanee la trecerea curbei de răcire prin temperatura de 700°C, respectiv:

$$v_{700} = \frac{T_A - 700}{t_{700}}. \tag{167}$$

În calculul efectuat, autorii introduc şi parametrul de austenitizare:

$$P_A = \left[\frac{1}{T_A} - \frac{4,6}{\Delta H} \cdot \ln t_A\right]^{-1}, \tag{168}$$

în care T_A reprezintă temperatura de austenitizare [K], t_A reprezintă durata de austenitizare [h], cu condiţia $t_A < 1$ h, iar ΔH reprezintă energia de activare a procesului de austenitizare, $\Delta H = 2,4 \cdot 10^5$ [cal/mol · K] pentru oţelurile cu mai puţin de 0,04% Mo şi $\Delta H = 4,2 \cdot 10^5$ [cal/mol · K] pentru oţelurile cu peste 0,04% Mo. Parametrul P_A determină -indirect- mărimea grăuntelui austenitic, după încălzirea la T_A cu durata t_A.

Prin analiza statistică efectuată, autorii au dedus relaţii de regresie pentru 10 viteze critice de răcire v_{cr}, notate: v_{100M}, v_{90M}, v_{50M}, v_{10M}, v_{1M}, v_{1FP}, v_{10FP}, v_{50FP}; v_{90FP} şi v_{100FP}, în care cifrele indică procentele de martensită (M), respectiv de feritã şi perlită (FP).

Relaţiile de regresie au forma generală:

$$\lg v_{cr} = C_v - \left(\sum K_{E_i} \cdot E_i + K_A \cdot P_A\right), \tag{169}$$

în care C_v este constanta de viteză, K_{E_i} este coeficientul de influenţă al elementului E_i; P_A reprezintă parametrul de austenitizare, K_A este coeficientul de influenţă al parametrului de austenitizare (al mărimii de grăunte austenitic), iar E_i reprezintă conţinutul procentual de carbon şi elemente însoţitoare şi de aliere.

Formele particulare ale relaţiilor de regresie sunt date în tabelul 24, pentru cazul în care vitezele critice de răcire sunt exprimate în [°C/h].

Tabelul 24

Valorile mărimilor C_v, K_{E_i} şi K_A (cu P_A în °C) din relaţiile de regresie (169)

$\lg v_{cr700}$	C_v	K_{E_i} pentru elementul					K_A
		C	Mn	Ni	Cr	Mo	
$\lg v_{100M}$	9,81	4,62	0,78	0,41	0,80	0,66	0,0018
$\lg v_{90M}$	8,76	4,04	0,86	0,36	0,58	0,97	0,0010
$\lg v_{50M}$	8,20	3,00	0,79	0,57	0,67	0,94	0,0012
$\lg v_{10M}$	9,80	3,90	$-0,54\text{Mn} + 2,45\sqrt{\text{Mn}}$	0,46	0,50	1,16	0,0020
$\lg v_{1M}$	8,56	1,50	1,84	0,78	1,24	1,46	0,0020
$\lg v_{1FP}$	10,55	4,80	0,80	0,72	1,07	1,58	0,0026
$\lg v_{10FP}$	9,06	4,11	0,90	0,60	1,00	2,00	0,0013
$\lg v_{50FP}$	8,04	3,40	1,15	0,96	1,00	2,00	0,0007
$\lg v_{90FP}$	8,40	2,80	1,51	1,03	1,10	2,00	0,0014
$\lg v_{100FP}$	8,56	1,50	1,84	0,78	1,24	$2\sqrt{\text{Mo}}$	0,0020

Aplicarea acestei metode de calcul necesită cunoaşterea vitezei de răcire instantanee v_{700} în stratul cementat şi dependenţa acesteia de distanţa echivalentă E de la capătul răcit al probei Jominy. În acest scop, autorii au utilizat o diagramă $v_{700} = f(E)$, preluată din norma UNE7279, având ordonata v_{700} [°C/s] în scară logaritmică şi abscisa E [mm] în scară normală (figura 71).

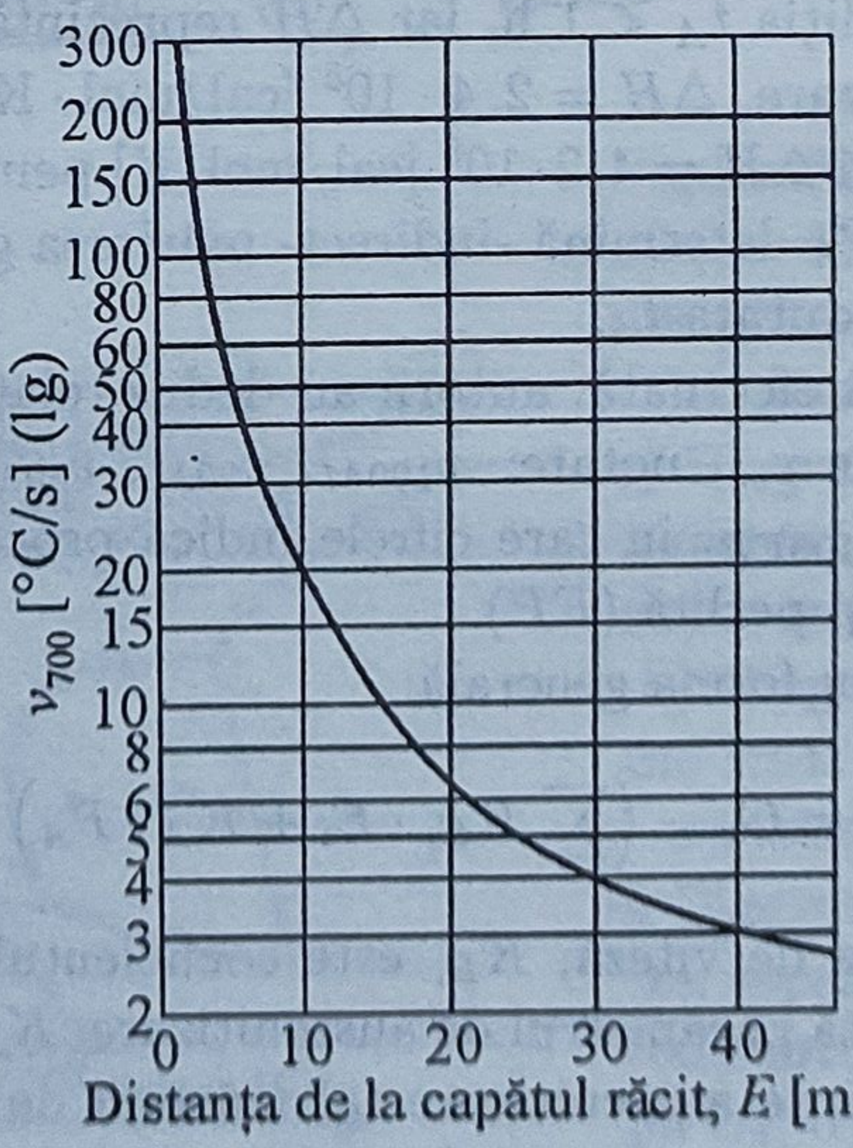


Figura 71. Dependenţa vitezei de răcire instantanee v_{700} de distanţa de la capătul răcit frontal al probei Jominy (conform UNE7279) [56]

Prelucrarea matematică a datelor din această diagramă arată că funcţia $v_{700} = f(E)$ este o funcţie-putere de forma:

$$v_{700} = 500E^{-1,41}\ [°\text{C/s}]; \tag{170, a}$$

$$v_{700} = 1,8 \cdot 10^6 E^{-1,41}\ [°\text{C/h}]. \tag{170, b}$$

Relaţiile (170, a,b) dau rezultate concordante cu datele din figura 71, pentru $1,5 \leq E \leq 30$ mm.

Admiţând că temperatura de austenitizare, pentru datele din figura 71, este $T_A = 850°\text{C}$ (nespecificată în lucrarea [56], dar uzual folosită în lucrări de specialitate), se poate înlocui viteza de răcire instantanee absolută v_{700} prin viteza relativă $v_{0,825T_A}$, care se calculează cu relaţia:

$$v_{0,825T_A} = \frac{T_A - 0,825T_A}{t_{0,825T_A}} = \frac{0,175T_A}{t_{0,825T_A}}. \tag{171}$$

Combinând această relaţie cu relaţia (135), în care $\theta = 0,825$, se obţine:

$$v_{0,825T_A} = 0,55T_A \cdot E^{-1,41}. \tag{172}$$

Pentru $T_A = 850°$, relaţia (172) conduce la $v_{700} = 468 \cdot E^{-1,41}$, valoare care este foarte apropiată de aceea dată de relaţia (170, a), ceea ce confirmă şi valabilitatea relaţiilor (135) şi (136).

Cunoaşterea vitezelor critice (calculate cu relaţiile din tabelul 24) şi a curbei de profil de carbon a stratului carburat permite trasarea diagramelor structurale la diferite concentraţii de carbon, iar cunoaşterea vitezei v_{700} ($v_{0,825T_A}$) a stratului, permite plasarea verticalei acestei viteze în spaţiul diagramei structurale şi deducerea procentelor de constituenţi de călire pentru fiecare conţinut de carbon (respectiv pentru fiecare adâncime) din stratul cementat.

Cu aceste date şi cu ajutorul unor relaţii de regresie (ce se vor da în exemplul de calcul prezentat în continuare), se calculează -succesiv- duritatea fiecărui constituent şi durïtatea structurii în fiecare punct din adâncime şi -în final- se trasează profilul de duritate al stratului cementat.

Exemplu de aplicare a metodei Maynier-Carsi. Cementare piese din oţel 18MnCr10 cu compoziţia chimică medie: $C_m = 0,18\%$ C; $0,27\%$ Si; $1,05\%$ Mn şi $1,05\%$ Cr, cu diametrul $D = 50$ mm, carburate la $C_s = 0,8\%$ C pe adâncimea $\delta_{ef} = 1,3$ mm şi călite în condiţiile $T_A = 830°\text{C}/t_A = 0,5$ h, în ulei cu intensitatea de răcire $H = 0,35$.

1) *Calculul distanţei echivalente E în proba Jominy*:

- aplicând relaţia (142, b):

$$E = 50^{(0,755-0,0003\cdot 50)} - 50\frac{0,35 - 0,25}{3 \cdot 0,35 - 0,25} = 11,83 \text{ mm};$$

- aplicând relaţia Wyss (138):

$$E = 50^{(0,649-0,0001\cdot 50)} = 12,42 \text{ mm}.$$

Valorile obţinute sunt foarte apropiate. Se adoptă $E = 12$ mm.

2) *Calculul conţinutului de carbon efectiv* ($C_{ef_{52,5HRC}}$):

- factorul de aliere a oţelului (148, b):

$$S = 21 \cdot 1,05 + 22 \cdot 1,05 = 45,15;$$

- conţinutul de carbon efectiv pentru $HRC_{ef} = 52,5$ (163):

$$C_{ef_{52,5HRC}} = \left[\frac{68,5 - 45,15 + 15,47\sqrt{12} - 1,1 \cdot 12}{102}\right]^2 = 0,39\% \text{ C}.$$

Aplicând relaţia de linearizare (165, a) şi tabelul 23:

$$C_{ef_{52,5}} = 0,185 + 0,0145 \cdot 12 = 0,359 \approx 0,36\%\text{C}.$$

Valorile obţinute sunt foarte apropiate. Se adoptă $C_{ef} = 0,37\%$ C.

3) *Calculul vitezelor critice de răcire* v_{cr700}:

- parametrul de austenitizare pentru oţelul 18MnCr10 (care nu conţine molibden) se calculează cu relaţia (168):

$$P_A = \left[\frac{1}{830 + 273} - \frac{4,6}{2,4 \cdot 10^5}(-0,7)\right]^{-1} = 1087 \text{ K } (814^\circ\text{C}).$$

Vitezele critice de răcire se calculează cu relaţiile din tabelul 24, în care, pentru conţinutul în carbon, se iau valorile de referinţă ($C_m = 0,18\%$ C; $C_{ef} = 0,37\%$ C; $C_s = 0,8\%$ C), precum şi două valori intermediare ($0,6\%$ C şi $0,3\%$ C) pentru a putea trasa profilul de duritate al stratului. Rezultatele obţinute sunt prezentate în tabelul 25.

Tabelul 25

Centralizarea rezultatelor privind calcularea logaritmului vitezelor critice ale oţelului cu $1,05\%$ Mn + $1,05\%$ Cr, la diferite conţinuturi în carbon

%C în strat	$\lg v^{\circ}_{cr700}$ calculat cu relaţiile din tabelul 24 pentru viteza critică*									
	v_{100M}	v_{90M}	v_{50M}	v_{10M}	v_{1M}	v_{1FP}	v_{10FP}	v_{50FP}	v_{90FP}	v_{100FP}
0,18	5,86	5,71	5,16	5,01	3,44	5,62	5,23	4,60	4,02	3,44
0,30	5,31	5,23	4,80	4,54	3,26	5,04	4,78	4,20	3,69	3,26
0,37	4,98	4,94	4,58	4,27	3,15	4,70	4,46	3,96	3,49	3,15
0,60	3,92	4,01	3,90	3,37	2,81	3,60	3,55	3,18	2,85	2,80
0,80	3,00	3,21	3,30	2,59	2,51	2,64	2,72	2,50	2,29	2,50

*Valoarea logaritmului rotunjită la a doua zecimală

4) *Trasarea diagramelor structurale pentru diferite conţinuturi de carbon din stratul cementat.* Aceste diagrame se trasează în coordonatele % constituenţi de călire - $\lg v_{700}$ (cu v în °C/h), pe baza datelor din tabelul 25, respectiv prin trasarea de curbe care trec prin acelaşi procent critic de constituent (1%; 5%; 10%; 50%; 90% M sau FP). Aceste curbe vor "închide" domeniile de transformare "izolate" ($A \to M$ şi $A \to FP$) şi vor determina un domeniu de transformare intermediar ($A \to B$), aşa cum se poate constata din figura 72 (a, b, c, d, e).

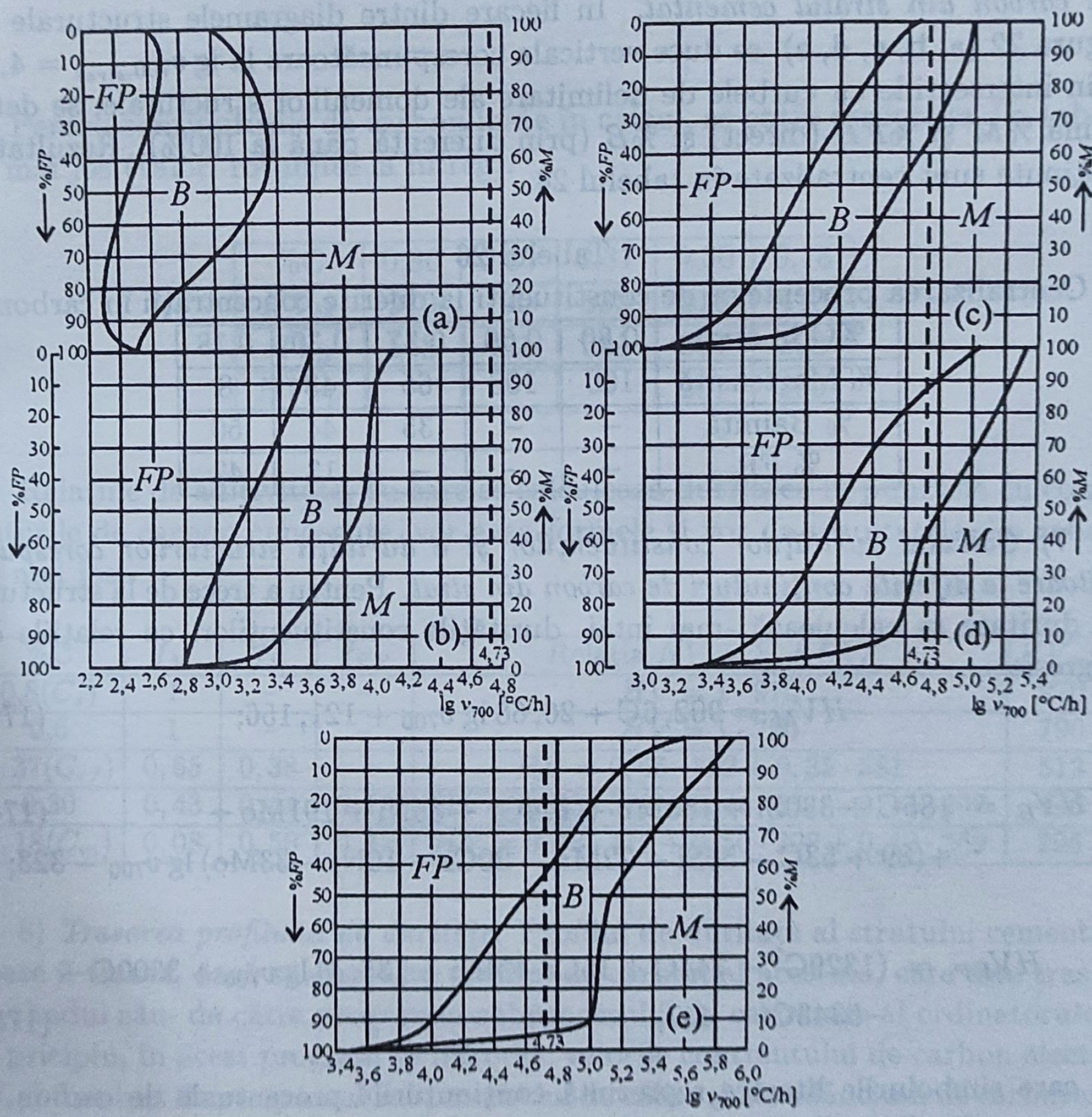


Figura 72. Diagrame structurale la diferite conţinuturi de carbon din stratul cementat: a) la $C_s = 0,8\%$ C; b) la $C_s = 0,6\%$ C; c) la $C_s = 0,37\%$ C; d) la $C_s = 0,30\%$ C; e) la $C_m = 0,18\%$ C

5) *Calculul vitezei de răcire a stratului cementat.* Se admite că stratul -în

ansamblu, respectiv în toată grosimea sa- are o viteză de răcire medie dată de relaţia (170) în care se ia $E_0 = 12$ mm, astfel că

$$v_{700} = 1,8 \cdot 10^6 \cdot 12^{-1,41} = 5,4 \cdot 10^4 \ [°\text{C/h}]$$

şi

$$\lg v_{700} = 4,7324.$$

6) *Determinarea proporţiilor de constituenţi de călire la diferite conţinuturi de carbon din stratul cementat.* În fiecare dintre diagramele structurale din figura 72 (a, b, c, d, e), se duce verticala corespunzătoare la $\lg v_{700,strat} = 4,73$. Din intersecţiile cu curbele de delimitare ale domeniilor structurale, se determină $\%M$ şi $\%FP$ (direct) şi $\%B$ (prin diferenţă până la 100%). Rezultatele obţinute sunt centralizate în tabelul 26.

Tabelul 26

Centralizarea procentelor de constituenţi la diferite concentraţii în carbon

%C în strat	0,80	0,60	0,37	0,30	0,18
% Martensită	100	100	65	43	8
% Bainită	–	–	35	44	50
% FP	–	–	–	13	42

7) *Calculul durităţilor constituenţilor şi a durităţii structurilor corespunzătoare la diferite conţinuturi de carbon din strat.* Pentru a trece de la structură la duritate se calculează -mai întâi- durităţile constituenţilor, cu relaţiile de regresie:

$$HV_M = 902,6\text{C} + 26,68 \lg v_{700} + 121,156; \tag{173}$$

$$\begin{aligned} HV_B = {} & 185\text{C} + 330\text{Si} + 153\text{Mn} + 144\text{Cr} + 65\text{Ni} + 191\text{Mo} + \\ & +(89 + 53\text{C} - 55\text{Si} - 22\text{Mn} - 20\text{Cr} - 10\text{Ni} - 33\text{Mo}) \lg v_{700} - 323; \end{aligned} \tag{174}$$

$$\begin{aligned} H\dot{V}_{FP} = {} & (1329\text{C}^2 - 744\text{C} + 15\text{Cr} + 4\text{Ni} + 135,4) \lg v_{700} + 3300\text{C} - \\ & -5343\text{C}^2 - 437, \end{aligned} \tag{175}$$

în care simbolurile literare reprezintă conţinuturile procentuale de carbon şi elemente de aliere din strat, iar $\lg v_{700}$ se referă la viteza de răcire a stratului cementat (v_{700} în [°C/h]). În continuare, pentru fiecare ansamblu structural dat, duritatea globală se calculează cu relaţia de aditivitate simplă:

$$HV_{amestec} = \sum f_i HV_i, \tag{176}$$

în care f_i reprezintă fracţia de constituent i şi HV_i duritatea constituentului i.

Pentru oţelul 18MnCr10, cementat în condiţiile exemplului prezentat, cu $\lg v_{700} = 4,73$, relaţiile $(173 \div 175)$ capătă formele particulare:

$$HV_M = 902,6\mathrm{C} + 247,76;$$
$$HV_B = 435,7\mathrm{C} + 220;$$
$$HV_{FP} = 943,2\mathrm{C}^2 - 219\mathrm{C} + 278.$$

Pentru conţinuturile de carbon luate în calcul, se obţin durităţile din tabela de mai jos (valori rotunjite la întreg).

%C	0,80	0,60	0,37	0,30	0,18
HV_M	970	790	582	518	410
HV_B	568	481	381	351	298
HV_{FP}	–	–	–	297	269

Relaţiile de aditivitate, cu care se calculează duritatea în punctele cu conţinuturile de carbon cunoscute, vor avea formele şi vor da rezultatele din tabela de mai jos:

%C	f_M	f_B	f_{FP}	Relaţia $HV = \sum f_i HV_i$	HV_{calc}
$0,8(C_s)$	1	–	–	$HV = 1 \cdot 970$	970
0,6	1	–	–	$HV = 1 \cdot 790$	790
$0,37(C_{ef})$	0,65	0,38	–	$HV = 0,65 \cdot 582 + 0,35 \cdot 381$	512
0,30	0,43	0,44	0,13	$HV = 0,43 \cdot 518 + 0,44 \cdot 351 + 0,13 \cdot 297$	416
$0,18(C_m)$	0,08	0,50	0,42	$HV = 0,08 \cdot 410 + 0,50 \cdot 298 + 0,42 \cdot 269$	295

8) *Trasarea profilului de duritate.* Profilul de duritate al stratului cementat poate fi trasat, dacă se cunoaşte profilul de carbon al acestuia, care este trasat -la rândul său- de către programul subprocesului de carburare al ordinatorului. În pricipiu, în acest program se introduc valorile conţinutului de carbon efectiv (C_{ef}) furnizat de programul subprocesului de călire şi ale adâncimii de carburare efectivă (δ_{ef}), impusă prin condiţiile iniţiale şi se calculează durata de carburare (t_K) pe baza căreia se trasează profilul de carbon final. Modul în care se face legătura între cele două subprocese (carburare, respectiv călire), şi se ajunge la trasarea curbelor de profil de carbon şi de duritate este arătat, schematic, în figura 73.

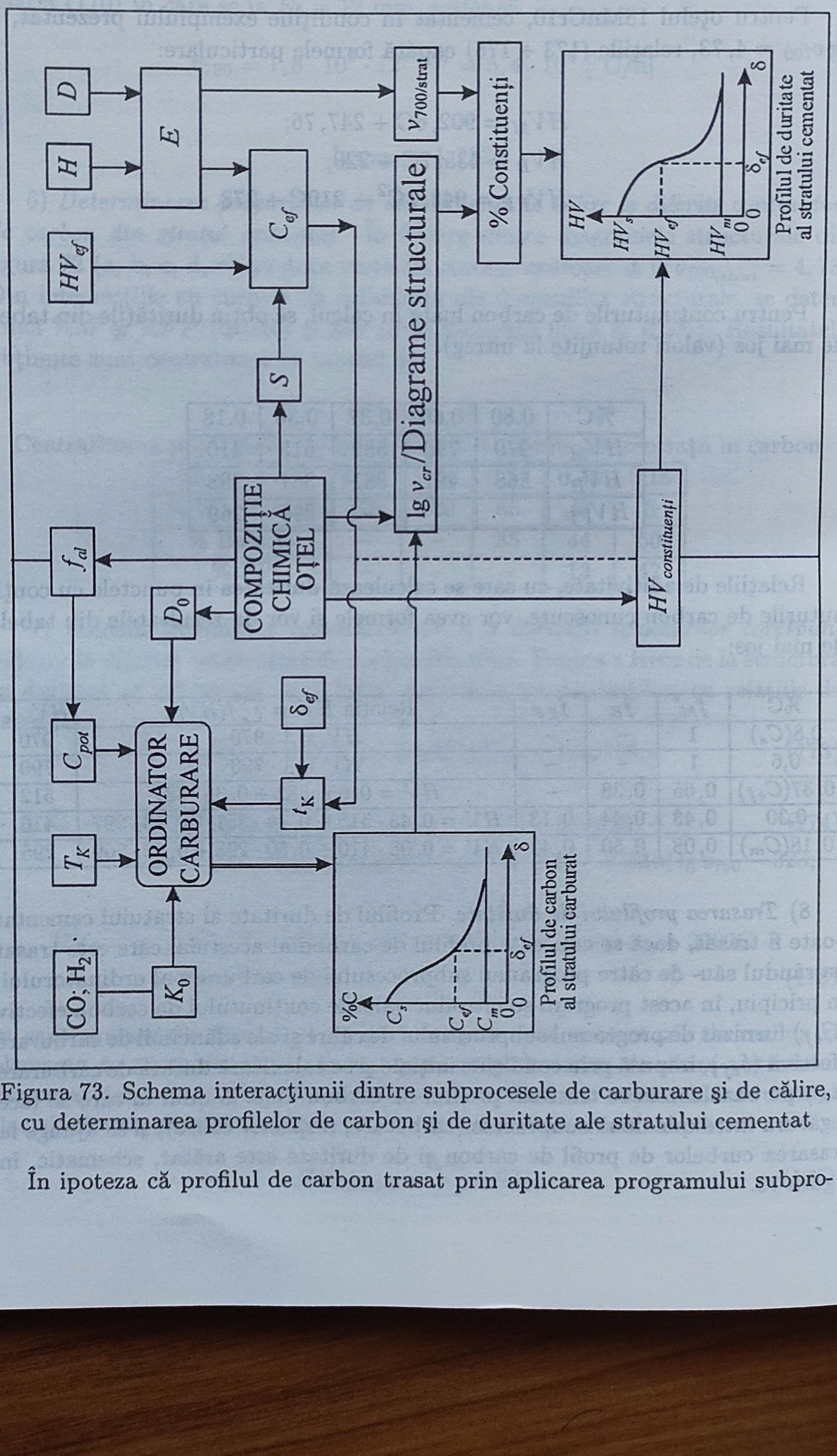


Figura 73. Schema interacţiunii dintre subprocesele de carburare şi de călire, cu determinarea profilelor de carbon şi de duritate ale stratului cementat

În ipoteza că profilul de carbon trasat prin aplicarea programului subpro-

cesului de carburare este cel din figura 74a, se obţine profilul de duritate din figura 74b.

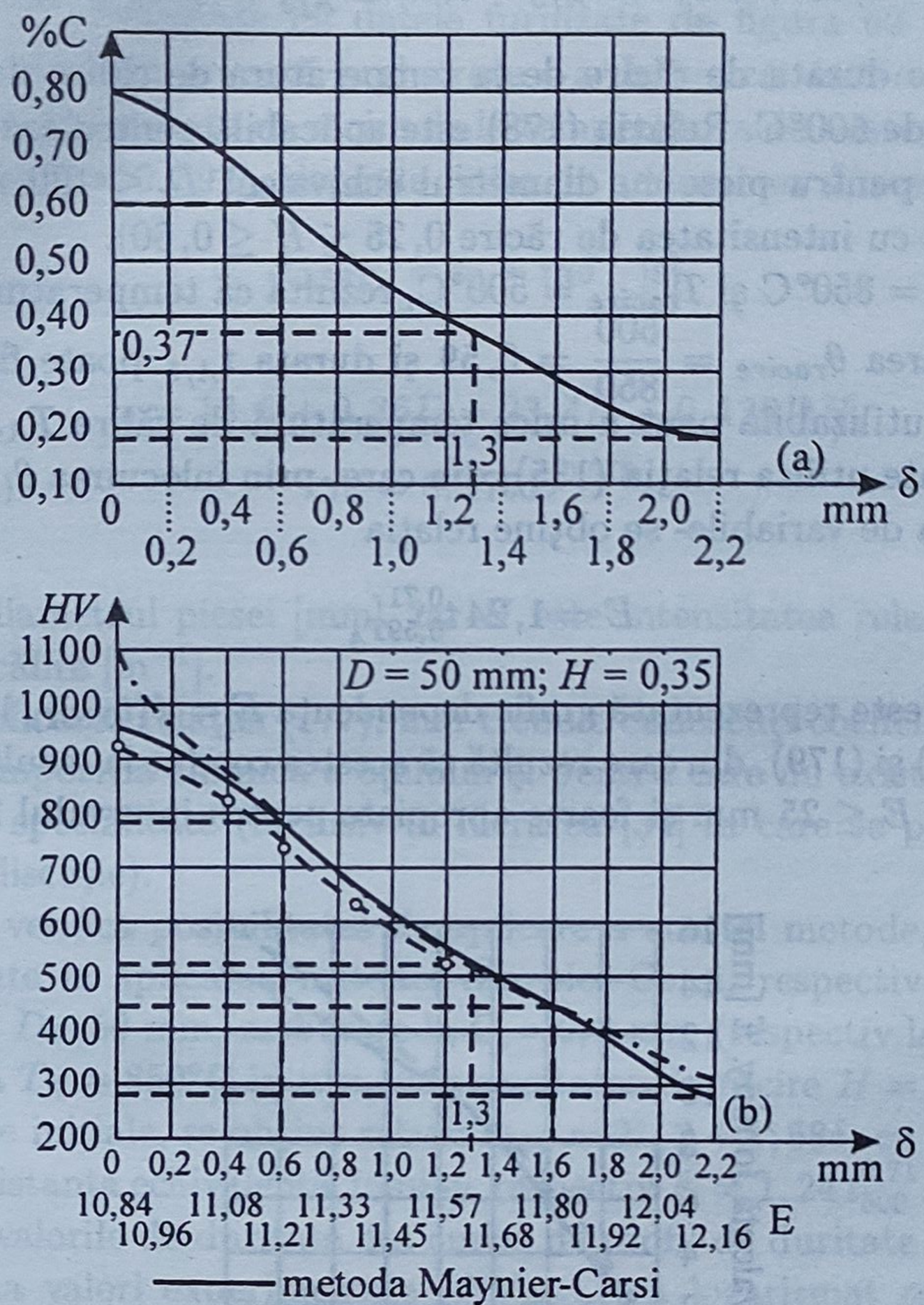


Figura 74. Profilul de carbon (a) şi profilul de duritate (b) pentru exemplu de calcul

(B) Metoda Eckstein. În lucrarea [34] se foloseşte o altă metodă de trasare a curbei de profil de duritate, care se consideră a fi descrisă de o funcţie exponenţială complexă de tipul:

$$H_{(E)} = H_S \cdot E^b \cdot e^{-cE}, \tag{177}$$

în care H_S este duritatea la suprafaţă, respectiv duritatea martensitei care are conţinutul de carbon superficial C_s, iar E este distanţa echivalentă Jominy în adâncimea stratului cementat.

Pentru calculul distanţei echivalente Jominy, autorul propune formula:

$$E = 0,0877 + 0,761t_{A/5} - 0,0148t^2_{A/5} + 0,00012t^3_{A/5}, \qquad (178)$$

în care $t_{A/5}$ este durata de răcire de la temperatura de călire de 850°C până la temperatura de 500°C. Relaţia (178) este aplicabilă pentru cazul $t_{A/5} \leq 42$ s (valori maxime pentru piese cu diametrul echivalent $D \leq 100$ mm, călite în uleiuri minerale cu intensitatea de răcire $0,25 \leq H \leq 0,60$).

Întrucât $T_A = 850$°C şi $T_{racire} = 500$°C, rezultă că temperatura relativă de răcire are valoarea $\theta_{racire} = \dfrac{500}{850} = 0,59$ şi durata $t_{A/5}$ poate fi înlocuită cu durata $t_{0,59T_A}$, utilizabilă pentru orice temperatură de călire T_A. Cu această precizare se poate utiliza relaţia (135), din care -prin înlocuirea $\theta_{(E,t)} = 0,59$ şi prin schimbarea de variabile- se obţine relaţia

$$E = 1,24\, t^{0,71}_{0,59T_A}. \qquad (179)$$

În figura 75 este reprezentată grafic dependenţa $E = f(t_{0,59T_A})$ determinată cu relaţiile (178) şi (179), din care rezultă că acestea conduc la rezultate -practic- identice pentru $E \leq 25$ mm şi foarte apropiate pentru intervalul $25 < E \leq 40$ mm.

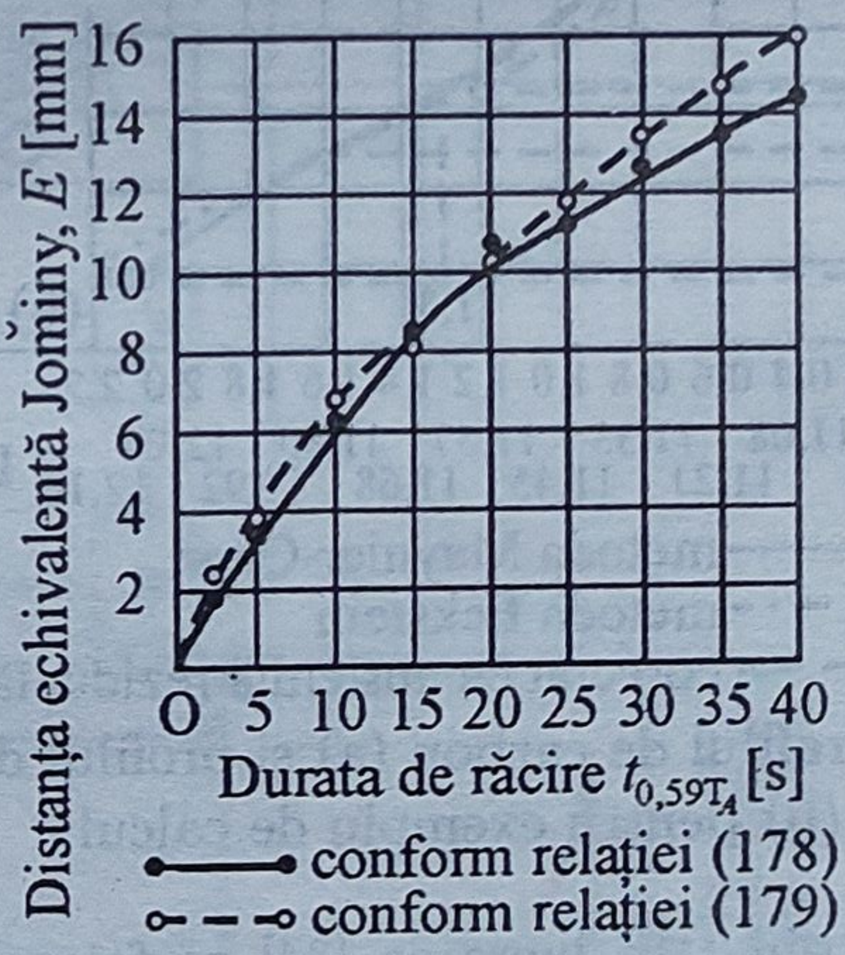


Figura 75. Dependenţa distanţei echivalente Jominy E de durata de răcire de la temperatura de austenitizare (călire) T_A până la temperatura de $T = 0,59T_A$ ($t_{0,59T_A}$, sau $t_{A/5}$ pentru $T_A = 850$°C)

Întrucât în ambele relaţii variabila independentă este durata de răcire $t_{0,59T_A}$, devine necesară găsirea unei modalităţi de a calcula această durată în funcţie de diametrul piesei D, de intensitatea de răcire a mediului de călire H şi de adâncimea de cementare δ.

În acest scop s-au folosit datele furnizate de graficele din lucrarea [34] , referitoare la determinarea experimentală a duratei $t_{A/5}$ în funcţie de adâncimea de cementare δ, combinate cu datele furnizate de figura 62 şi figura 75 din prezenta lucrare. Din această prelucrare s-a dedus că -într-o primă şi acceptabilă aproximaţie- durata de răcire de la temperatura de austenitizare T_A până la temperatura $T = 0,59T_A$ depinde liniar de adâncimea δ, respectiv:

$$t_{0,59T_A} = t_0 + m\delta \quad [\text{s}], \tag{180, a}$$

cu

$$t_0 = 13,6 + 0,36D - 23,4H - 0,126DH, \tag{180, b}$$

$$m = 0,177D^{0,575} \tag{180, c}$$

(D este diametrul piesei [mm], iar H este intensitatea relativă de răcire a mediului de călire [in^{-1}].

Pentru aplicarea relaţiei (177), mai trebuie cunoscuţi coeficienţii b şi c, care depind de compoziţia chimică a oţelului şi pentru care nu există nici o dată în literatura de specialitate (inclusiv în lucrarea [34] în care se propune metoda de calcul în discuţie).

Pentru a verifica posibilitatea de aplicare a acestei metode, s-au prelucrat datele utilizate la aplicarea metodei Maynier-Carsi, respectiv la cementarea unor piese cu $D = 50$ mm, carburate la $C_s = 0,8$ mm (respectiv la $H_s = 970\,HV$) şi călite de la $T_A = 850°\text{C}$ în ulei cu intensitatea de răcire $H = 0,35$.

Din datele iniţiale, se obţine relaţia $t_{500} = 21,2 + 1,68\delta$, cu ajutorul căreia s-a calculat distanţa echivalentă Jominy, respectiv $E = 1,24\,t_{500}^{0,71}$. În continuare, s-au utilizat valorile de duritate din curba de profil de duritate din figura 74b, considerate ca valori experimentale (HV_{exp}), s-a logaritmat relaţia (177), în care s-a introdus mărimea $HV_s = 970$ (respectiv $\ln HV_s = 6,877$) şi s-a obţinut ecuaţia:

$$cE - b\ln E = 6,877 - \ln HV_{exp}, \tag{181}$$

cu necunoscutele b şi c.

În final, s-au format mai multe sisteme de câte două ecuaţii, cu două perechi de valori diferite pentru E şi HV_{exp}, cu ajutorul cărora s-au calculat tot atâtea valori pentru perechile de necunoscute b şi c, pentru care s-au obţinut valorile finale medii $\bar{b} = 7,47$ şi $\bar{c} = 1,63$. Ca urmare, relaţia (177) are -în cazul analizat- forma particulară:

$$HV = 970E^{7,47} \cdot e^{-1,63E}. \tag{182}$$

Curba de profil de duritate $HV = f(\delta)$, obţinută prin aplicarea acestei relaţii este trasată punctat peste curba $HV = f(\delta)$ determinată cu metoda

Maynier-Carsi din figura 74b, din care se constată că cele două curbe sunt foarte apropiate pe intervalul $0,3 \leq \delta \leq 2,2$ mm (respectiv $11 \leq E \leq 12,16$ mm), dar se diferenţiază net pe intervalul $0 \leq \delta \leq 0,3$ mm în care valorile durităţii determinate cu relaţia (182) cresc foarte rapid cu scăderea adâncimii de cementare δ.

Explicaţia acestei neconcordanţe este dată de o particularitate a funcţiei exponenţiale (177), prin a cărei derivare se deduce că ea prezintă un punct de extrem la $E = \frac{b}{c}$. În cazul particular al funcţiei (178), rezultă $E = \frac{b}{c} = \frac{7,47}{1,36} = 4,583$ mm. În acest punct funcţia are un maxim, a cărui valoare numerică este $HV_{max} = 47930HV$, care este de circa 50 de ori mai mare decât duritatea martensitei cu 0,8% C (respectiv $H_s = 970HV$). Pe de altă parte, distanţa echivalentă $E = 4,583$ mm este situată în afara adâncimii de strat (la o abcisă negativă $\delta < 0$), ceea ce face ca duritatea $HV_{max} = 47\,930HV$ să fie o duritate "virtuală". În realitate, funcţia (177) poate fi utilizată pentru calculul durităţii stratului numai la valori ale variabilei independente E mai mari decât acela la care produsul $E^b \cdot e^{-cE} = 1$, la care $HV = H_s$. În cazul concret analizat, $E \approx 10,98$ (ceea ce corespunde la $\delta \approx 0,23$ mm) şi, luând în calcul numai valori $E \geq 11$ mm (respectiv $\delta \geq 0,25$ mm), se obţin valori mai stabile pentru b şi c (respectiv $b = 8,20$, $c = 1,782$ şi $\frac{b}{c} = 4,6$) şi -practic- suprapunerea curbei calculate peste curba "experimentală". O astfel de restricţie în aplicarea metodei Eckstein a rezultat şi în cazul verificării rezultatelor experimentale din lucrarea [34] , care conduc la funcţii de tipul (177), acceptabile ca satisfăcătoare numai pentru adâncimi de cementare de peste $0,3 \div 0,4$ mm.

La consideraţiile de mai sus mai trebuie adăugat faptul că, alura curbei care descrie profilul de duritate al stratului cementat are -în realitate- un aspect invers -de scădere sub o anumită valoare maximă a durităţii- ca urmare a prezenţei austenitei reziduale în această zonă superficială, în care conţinutul de carbon depăşeşte $0,4 \div 0,5\%$ C (la care punctul M_f al stratului scade sub temperatura ambiantă). Această observaţie este valabilă şi pentru metoda de calcul Maynier-Carsi, care conduce la structuri şi durităţi care ar corespunde cazului în care probele sau piesele cementate ar fi supuse unui tratament de răcire suplimentară la temperaturi negative (tratament "prin frig") pentru transformarea austenitei reziduale în martensită.

În concluzie, modelul matematic al subprocesului de călire poate fi descris prin algoritmul Maynier-Carsi, dar care trebuie să fie completat cu calculul referitor la proporţia de austenită reziduală şi la scăderea de duritate indusă de aceasta în zona superficială a stratului cementat.

(C) Calculul proporţiei de autenită reziduală din stratul cemen-

tat şi corectarea profilului de duritate al stratului (completare la exemplul de calcul).

$$M_s = 548 - (14 \cdot 0,25 + 26 \cdot 1,05 + 11 \cdot 1,05) - 440C = 505 - 440\text{C}$$

%C	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4
M_s	153	197	241	285	329
$\%A_{rez} = 100 \exp[-0,11(M_s - 20)]$	23,15	14,3	8,8	5,4	3,34
$\Delta HV = \dfrac{\%A_{rez}}{0,10 + 0,015(\%A_{rez})}$	52	45	38	30	22
$HV_{corectat}$	918	815	752	660	540

Profilul de duritate corectat este prezentat în figura 74b.

Capitolul 2

Cercetări experimentale privind influenţa parametrilor termici, temporali şi chimici asupra structurii şi proprietăţilor pieselor subţiri din oţelurile OLC10, 18MnCr10 şi 20TiMnCr12 cementate prin instilare de metanol şi acetonă

1 Instalaţia de cementare

Experienţele s-au efectuat într-o instalaţie industrială de dimensiuni reduse, destinată cementării cu carbon şi/sau cementării cu carbon şi azot (carbonitrurării) de piese cu pereţi subţiri, utilizate -în principal- în construcţia de utilaj petrolier.

Instalaţia de cementare este compusă dintr-un cuptor vertical cu dimensiunile incintei $\phi\, 500 \times 600$ mm, cu antecameră, cameră, agitator, ascensor şi bazin de călire integrat, cu puterea maximă de încălzire de 75 kW.

Instalaţia este dotată cu un calculator de proces, care conduce subprocesul de carburare prin intermediul unei sonde de oxigen. Subprogramele de carburare şi de călire sunt adaptate procedeului de carburare prin instilare de metanol şi acetonă. Alimentarea incintei cu lichidele şi gazele de procesare se face prin procedeul "ţeavă în ţeavă", lichidele (metanol, acetilenă) fiind injectate prin ţeava interioară, iar gazele (azot, aer, amoniac) prin ţeava exterioară. Alimentarea cu substanţele de procesare şi manevrarea încărcăturii şi a dispozitivelor auxiliare (ascensor, pompe, turbosuflante) se efectuează prin intermediul unor relee de comandă corespunzătoare (figura 76).

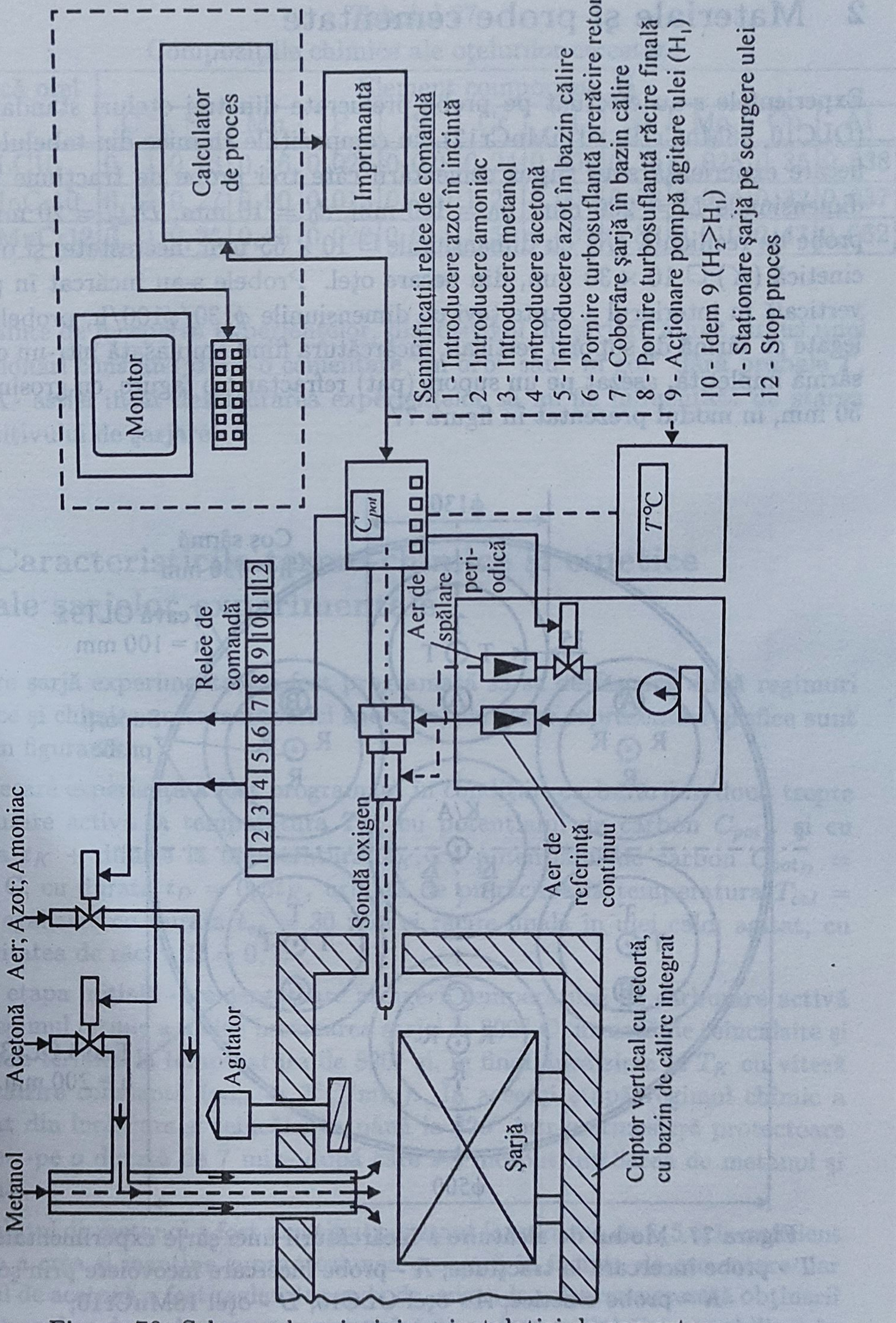


Figura 76. Schema de principiu a instalaţiei de cementare

2 Materiale şi probe cementate

Experienţele s-au efectuat pe probe prelucrate din trei oţeluri standardizate (OLC10, 18MnCr10, 20TiMnCr12), cu compoziţiile chimice din tabelul 27. În fiecare experienţă s-au supus cementării câte trei probe de tracţiune (T) cu dimensiunile $L_t = 200$ mm, $L_0 = 100$ mm, $d_0 = 10$ mm, $D_{cap} = 20$ mm, trei probe de rezilienţă (R) cu dimensiunile □ 10 × 55 mm, necrestate, şi o probă cinetică (K) □ 10 × 30 mm, din fiecare oţel. Probele s-au încărcat în poziţie verticală în interiorul a şapte ţevi cu dimensiunile ϕ130/ϕ100/h, probele fiind legate cu sârmă de suporţi verticali, încărcătura fiind amplasată într-un coş din sârmă împletită, aşezat pe un suport (pat) refractar tip fagure, cu grosimea de 50 mm, în modul prezentat în figura 77.

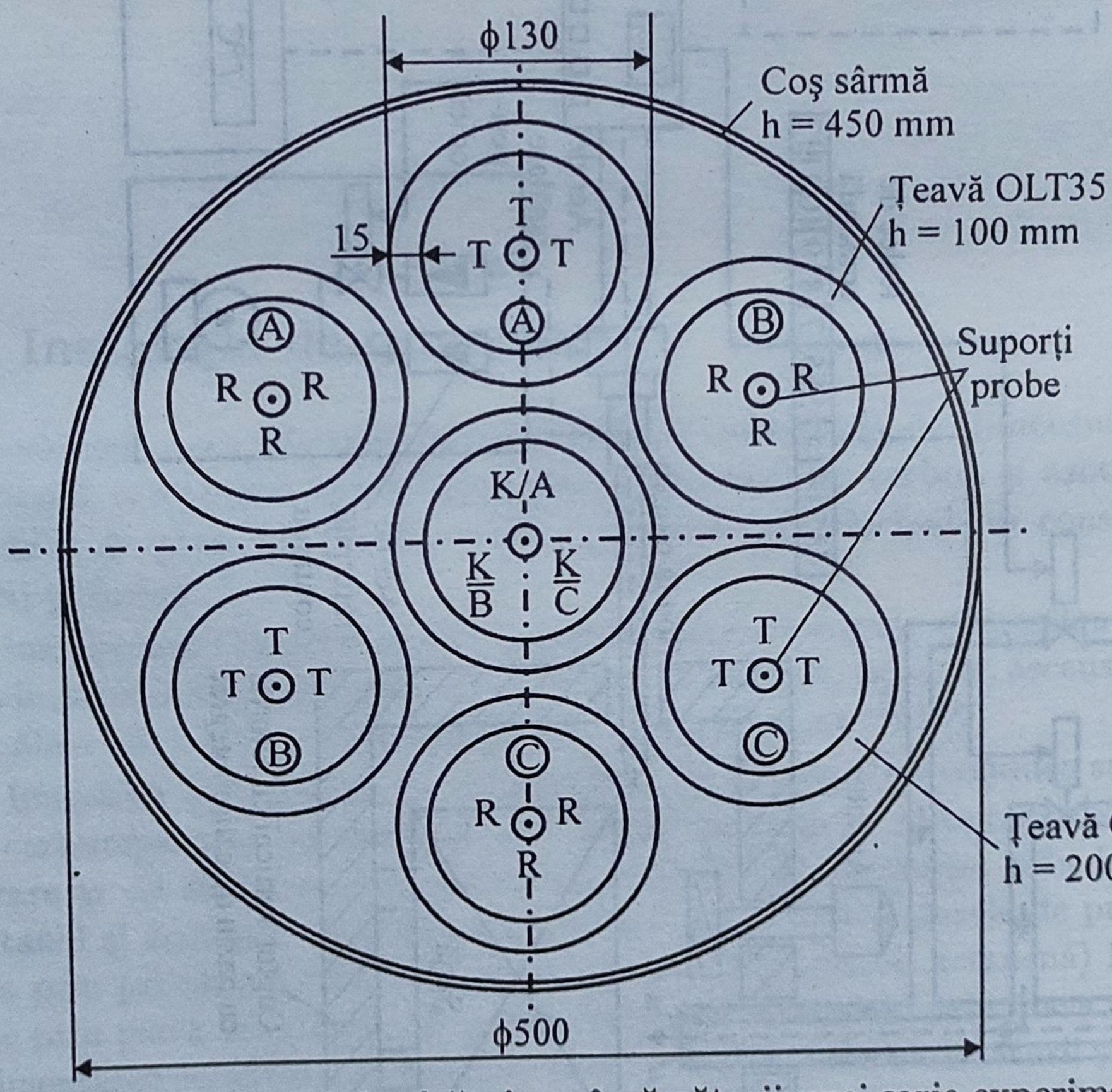


Figura 77. Modul de alcătuire a încărcăturii unei şarje experimentale
T - probe încercare la tracţiune; R - probe încercare încovoiere prin şoc;
K - probe cinetice; A - oţel OLC10; B - oţel 18MnCr10;
C - oţel 20TiMnCr12

Tabelul 27
Compoziţiile chimice ale oţelurilor cercetate

Marcă oţel	Element component, %										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Ni	Mo	Cu	Al
OLC10	0,11	0,23	0,56	0,026	0,028	0,24	0,006	0,25	0,025	0,35	0,038
18MnCr10	0,22	0,27	0,90	0,018	0,020	1,21	0,006	0,28	0,034	0,32	0,037
20TiMnCr12	0,21	0,25	0,85	0,022	0,014	1,55	0,039	0,32	0,010	0,47	0,062

Înainte de începerea experienţelor, dispozitivul de şarjare a fost supus unei condiţionări constând dintr-o cementare "în orb" sau "în gol" -fără probele T, R şi K- astfel încât desfăşurarea experienţelor să nu fie influenţată de starea dispozitivului de şarjare.

3 Caracteristicile termo-chimice şi cinetice ale şarjelor experimentale

Fiecare şarjă experimentală a fost programată să se desfăşoare după regimuri termice şi chimice cu caracteristici specifice, ale căror reprezentări grafice sunt date în figura 78.

Fiecare experienţă a fost programată în condiţiile carburării în două trepte (carburare activă la temperatura T_K, cu potenţialul de carbon C_{pot_K} şi cu durata t_K + difuzie la temperatura T_K, cu potenţialul de carbon $C_{pot_D} = 0,8\%$ C, cu durata $t_D = 0,5t_K$, urmată de prerăcirea la temperatura $T_{cal} = 810°$, egalizare cu durata $t_{eg} = 30$ min şi răcire finală în ulei cald, agitat, cu intensitatea de răcire $H = 0,7$.

În etapa iniţială -premergătoare atingerii temperaturii de carburare activă T_K- regimul termic a inclus încărcarea şarjei la 800° C, urmată de reîncălzire şi egalizare termică la temperatura de 820° şi, în final, încălzirea la T_K cu viteză de încălzire constantă ($v_{inc} = 3°C/min$). În aceeaşi etapă regimul chimic a constat din încărcare şi reîncălzirea până la 820° într-o atmosferă protectoare de azot -pe o durată de 7 min- după care s-a început instilarea de metanol şi acetonă.

Debitul de metanol a fost menţinut constant la valoarea de 2,5 ℓ/h -suficient pentru a crea şi menţine suprapresiunea necesară în incinta de cementare- iar debitul de acetonă a fost reglat de sonda de oxigen la valoarea necesară obţinerii unei atmosfere de carburare cu potenţialul de carbon iniţial C_{pot_0}, stabilizat în

cursul celor 10 minute de egalizare termică la 820°C.

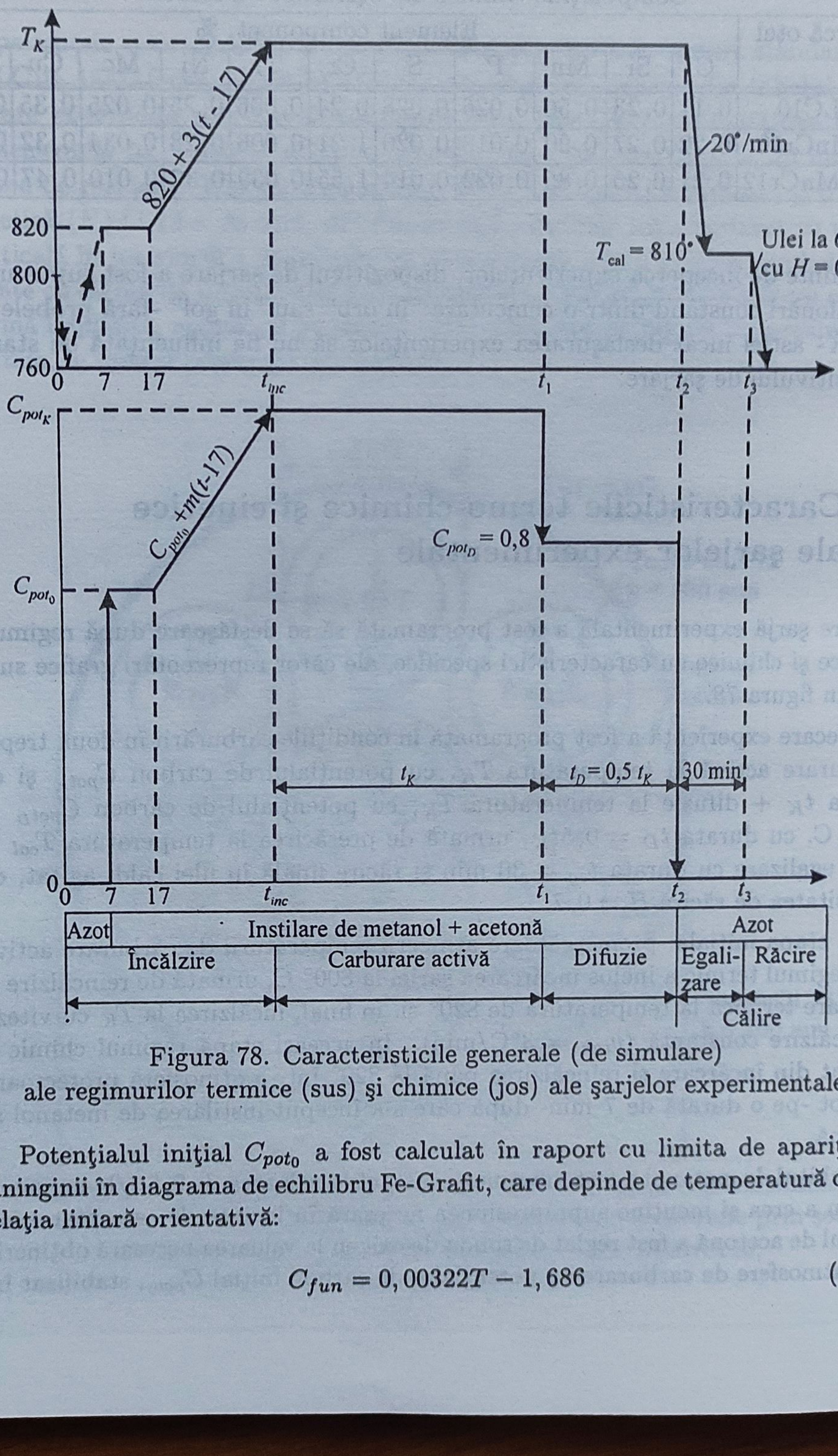


Figura 78. Caracteristicile generale (de simulare) ale regimurilor termice (sus) şi chimice (jos) ale şarjelor experimentale

Potenţialul iniţial C_{pot_0} a fost calculat în raport cu limita de apariţie a funinginii în diagrama de echilibru Fe-Grafit, care depinde de temperatură după relaţia liniară orientativă:

$$C_{fun} = 0,00322T - 1,686 \tag{183}$$

cu T în $[°C]$.

Pentru temperatura de 820° se obţine $C_{fun_{820°C}} = 0,954\%C$, aceasta fiind valoarea maximă pentru C_{pot_0}. Pentru siguranţă, C_{pot_0} se alege ca o fracţie subunitară din $C_{fun_{820}}$, respectiv:

$$C_{pot_0} = f \cdot C_{fun_{820}} = 0,954 \cdot f, \tag{184}$$

cu $0,7 \leq f \leq 0,985$, ceea ce conduce la $0,65 \leq C_{pot_0} \leq 0,95\%$ C.

Un al doilea factor care a determinat alegerea mărimii C_{pot_0} a fost poziţionarea punctului cu coordonatele (t_{inc}, C_{pot_K}) în sistemul de coordonate $\%C - t$, în care $t_{inc} = \dfrac{T_K - 820}{3}$.

În cercetarea experimentală s-au efectuat 15 experienţe, cu următoarele 9 perechi de valori (T_K, C_{pot_K}), respectiv (C_{pot_K}, t_{inc}):

Nr. experienţă	1	2	3	4	5, 6	7, 8	9, 10	11, 12	13, 14, 15
T_K[°C]	930	930	880	880	930	880	905	905	905
C_{pot_K}[%C]	1, 16	0, 90	1, 16	0, 90	1, 03	1, 03	1, 16	0, 90	1, 03
t_{inc}[min]	36	36	20	20	36	20	28	28	28

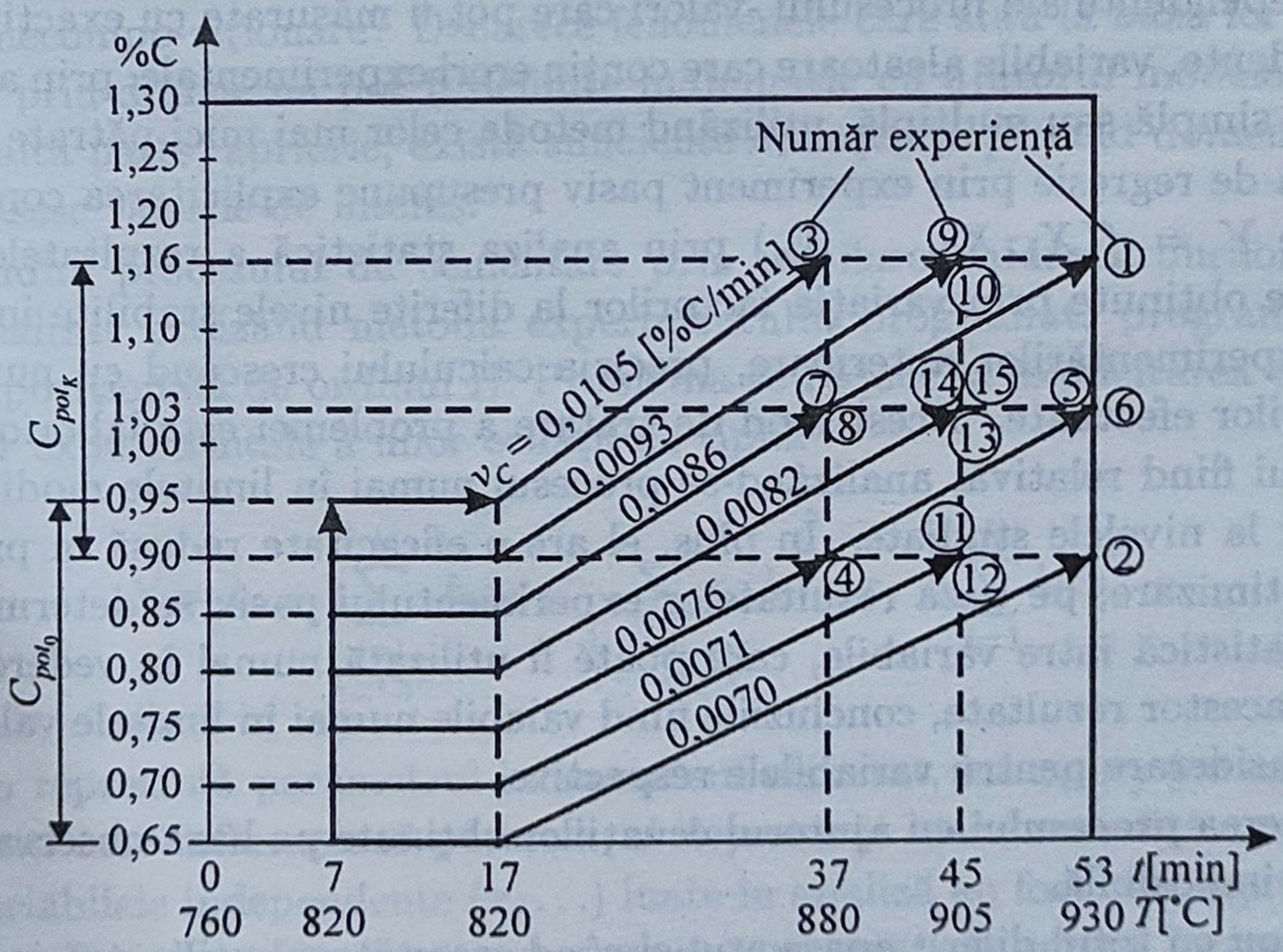


Figura 79. Regimurile chimice programate în perioada de egalizare termică la 820°C şi ulterioară încălzire la temperatura de carburare activă T_K şi atingere a potenţialului de carbon C_{pot_K}

Amplasând perechile de valori (t_{inc}, C_{pot_K}) în raportarea grafică $\%C = f(t)$ s-au ales valorile cele mai indicate pentru C_{pot_0}, în aşa fel încât potenţialul

de carbon al atmosferei să varieze linear între valorile $C_{pot_0} \rightarrow C_{pot_K}$, cu o viteză de variaţie apropiată de 0,01 [%C/min], care se consideră că poate fi asigurată de dispoziţiile mecanice, electrice şi electronice ale instalaţiei de cementare (figura 79).

4 Stabilirea programului de cercetare prin experiment factorial activ

Abordarea tradiţională a cercetărilor în domeniul tratamentelor termochimice prin experiment monofactorial este caracterizată prin dificultăţi majore şi frecvent nu conduce la rezultate sigure.

In general, cercetarea proceselor care au la bază fenomene de difuzie prin experimente monofactoriale este neadmisibilă. Rezolvarea unor asemenea procese reclamă o nouă abordare, una dintre soluţiile posibile fiind cea a planificării experimentului. Realizarea modelelor matematice empirice poate fi asigurată prin experiment pasiv sau activ.

Varianta experimentului pasiv presupune determinarea legăturii dintre variabilele independente ale procesului -valori care pot fi măsurate cu exactitate şi cele dependente, variabile aleatoare care conţin erori experimentale, prin analiză de regresie simplă sau multiplă, utilizând metoda celor mai mici pătrate.

Analiza de regresie prin experiment pasiv presupune explicitarea corelaţiei funcţionale $Y = f(X_1, X_2, \ldots, X_n)$ prin analiza statistică a rezultatelor experimentale obţinute prin variaţia factorilor la diferite nivele stabilite intuitiv pe baza experimentărilor anterioare, precizia calculului crescând cu numărul determinărilor efectuate. Acest mod de tratare a problemei este laborios, eficacitatea lui fiind relativă, analizând-se procesul numai în limitele modificării variabilelor la nivelele studiate. În plus, el are o eficacitate redusă în problemele de optimizare; pe baza rezultatelor experimentului pasiv se determină o legătură statistică între variabile, care poate fi utilizată numai în vederea interpretării acestor rezultate, concluziile fiind valabile numai în limitele valorilor luate în considerare pentru variabilele respective.

Conducerea procesului cu ajutorul ecuaţiilor obţinute pe baza observaţiilor pasive este imposibilă.

Un tablou cu totul diferit apare atunci când cercetătorul utilizează metode statistice în toate etapele experimentului: înaintea desfăşurării experimentului, pentru stabilirea numărului necesar de experienţe şi a condiţiilor de realizare a acestora; în timpul desfăşurării experienţelor pentru prelucrarea rezultatelor obţinute; după încheierea experimentului pentru concluzii referitoare la realizarea unor experienţe ulterioare etc. Acest nou mod de tratare a pro-

blemei se numeşte experiment activ şi presupune programarea experimentului, adică: stabilirea numărului necesar şi suficient de experienţe şi a condiţiilor de realizare a acestora; determinarea prin metode statistice a ecuaţiei de regresie, care reprezintă, cu un anumit grad de aproximaţie calculabil, modelul procesului; determinarea condiţiilor de realizare a valorii optime a performanţei procesului realizat.

Literatura de specialitate este relativ bogată în informaţii privind comportarea la cementarea cu carbon a celor trei oţeluri luate în studiu, OLC10, 18MnCr10 şi 20TiMnCr12, respectiv performanţele maxime pe care acestea le pot realiza după finalizarea ciclurilor de saturare cu carbon-călire-revenire. Lipsesc sau sunt destul de succinte informaţiile privind comportarea acestor oţeluri în medii obţinute prin pirogenarea componentelor gazoase rezultate prin instilarea hidrocarburilor lichide în spaţiul de lucru al agregatelor termice.

Cunoştinţele existente legate de procesele care au la bază fenomene de difuziune în general impun ca, pentru explicitarea interacţiunilor dintre parametrii de proces (parametrii independenţi) şi respectiv efectele variaţiei acestora (nivelul caracteristicilor structurate şi respectiv al celor fizico-mecanice-parametri dependenţi) să se recurgă la utilizarea unor programe necompoziţionale de ordinul II. De ce necompo-ziţionare? Deoarece fenomenele care stau la baza formării straturilor prin difuzie nu pot fi definite matematic cu ajutorul modelelor liniare; pe de altă parte, aprioric, există suficiente cunoştinţe privind domeniul în care se regăsesc valorile de interes.

Studiul procesului de cementare prin instilarea hidrocarburilor lichide a fost realizat utilizând metoda experimentului programat, programarea fiind necompoziţională de ordinul II. Problema se reduce la explicitarea cu ajutorul datelor experimentale a unor ecuaţii de tipul:

$$Y = b_0 + \sum_{\substack{i=1 \\ 1\leq i\leq k}}^{k} b_i x_i + \sum_{\substack{i=1,j=1,i\neq j \\ 1\leq i\prec j\leq k}} b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k} b_{ii} x_i^2 + \cdots \qquad (185)$$

unde y reprezintă parametrul independent cercetat, iar x_i, x_j parametrii independenţi care influenţează parametrul dependent luat în analiză.

Variabilele independente ($x_i \ldots$) luate în analiză au fost cele legate de etapa de îmbogăţire în carbon: temperatura de menţinere izotermă $T_K(x_1)$, potenţialul de carbon $C_{pot_K}(x_2)$ şi timpul de menţinere izotermă $t_K(x_3)$. De menţionat că independent de particularităţile variantelor de tratament impuse de programul de experimentare adoptat, de treptele de menţinere izotermă, carbonul potenţial a fost variat între limitele impuse de tipul de programare adoptat şi o valoare invariabil aceeaşi, 0,8%, corespunzătoare etapei de difuziune; du-

rata etapei de difuziune a reprezentat invariabil jumătate din valoarea celei de carburare activă (îmbogăţire în carbon), respectiv $t_D = t_{K/2} = x_3/2$.

Fiind vorba de trei variabile independente în contextul unui program necompoziţional de ordinul II, s-a impus varierea fiecărui factor la trei nivele, -1, 0, +1. Planul programării necompoziţionale de ordinul II reprezintă în sine un segment selectat din experimentul factorial 3^k (k reprezintă numărul factorilor). În calitate de variabile dependente ale procesului $(Y_1, \ldots, Y_n)$, au fost alese acele mărimi care permit o caracterizare cât mai completă a efectelor îmbogăţirii superficiale cu carbon ca urmare a instilării metanolului şi a acetonei la temperatura treptei de menţinere izotermă a oţelurilor luate în analiză (OLC10, 18MnCr10, 20TiMnCr12). Concret, variabilele dependente luate în discuţie sunt următoarele:

1) adâncimea de cementare efectivă (δ_{ef}) în [mm];

Observaţii:

• ulterior menţinerii izoterme la carburare (după încheierea etapelor de carburare activă şi difuzie), probele au fost răcite până la 810°C cu o viteză de 20°C/min şi apoi în ulei;

• criteriul pentru măsurarea adâncimii de cementare efectivă a fost distanţa de la suprafaţa probei până în zona în care duritatea atinge valoarea de 550 HV. Diagramele reprezentând variaţia durităţii pe adâncimea stratului carburat şi călit pentru cele trei oţeluri analizate sunt prezentate în anexa A2 a lucrării;

2) rezistenţa la rupere la tracţiune (Rm) în [MPa];

3) conţinutul de carbon asigurat prin carburare la o adâncime a stratului de 0,1 mm în raport cu suprafaţa ($C_{0,1}$) în [%C];

4) duritatea Vickers măsurată, de asemenea, la o distanţă de 0,1 mm de la suprafaţa ($HV_{0,1}$);

5) proporţia de austenită reziduală (AR) în [%], în stratul superficial;

6) adâncimea zonei afectată de procese de oxidare internă, (δ_{Ox}) în [mm].

Matricea programării necompoziţionale de ordinul II, pentru $k = 3$ parametri independenţi, conţinând şi nivelele de bază, respectiv intervalele de variaţie ale acestora, este prezentată în tabelul 28.

Tabelul 28

Matricea programării necompoziţionale de ordinul II ($k = 3$)

	Variabila fictivă	Parametri independenţi			Parametri dependenţi		
		*1	*2	*3	*4	$\%C_{0,1\,mm}$	... ... $HV_{0,1}$ ... δ_{Ox}
Cod	X_0	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	$\cdots Y_n$
Nivel de bază, Z_{i0}		905	1,03	2	-		
Interval de variaţie, ΔZ_i		25	0,13	1	-		
Nivel superior, $Z_{i0} + \Delta Z_i$		930	1,16	3	-		
Nivel inferior, $Z_{i0} - \Delta Z_i$		880	0,90	1	-		
Exp. nr. 1	+1	+1	+1	0	-		
Exp. nr. 2	+1	+1	−1	0	-		
Exp. nr. 3	+1	−1	+1	0	-		
Exp. nr. 4	+1	−1	−1	0	-		
Exp. nr. 5	+1	+1	0	+1	-		
Exp. nr. 6	+1	+1	0	−1	-		
Exp. nr. 7	+1	−1	0	+1	-		
Exp. nr. 8	+1	−1	0	−1	-		
Exp. nr. 9	+1	0	+1	+1	-		
Exp. nr. 10	+1	0	+1	−1	-		
Exp. nr. 11	+1	0	−1	+1	-		
Exp. nr. 12	+1	0	−1	−1	-		
Exp. nr. 13	+1	0	0	0	-		
Exp. nr. 14	+1	0	0	0	-		
Exp. nr. 15	+1	0	0	0	-		

*1 Temperatura de cementare, T_K [°C], Z_1

*2 Carbon potenţial carburare activă $\%C_{pot_K}$, Z_2

*3 Durată carburare activă [h], t_K, Z_3

*4 Adâncime strat cementat, δ_{ef} [mm]

Algoritmul de determinare a formelor particulare ale modelelor neliniare presupune parcurgerea următoarelor etape de prelucrare statistică a datelor experimentale, respectiv rezultate obţinute:

- **calculul coeficienţilor modelului neliniar** $(b_0, b_i, \ldots)$,

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^{n_0} y_{0_u}}{n_0}, \tag{186}$$

$$b_i = A \sum_{u=1}^{N} x_{i_u} y_u, \tag{187}$$

$$b_{ii} = B \sum_{u=1}^{N} x_{i_u}^2 y_u + C \sum_{i=1}^{k} \sum_{u=1}^{N} x_{i_u}^2 y_u - \frac{\sum_{u=1}^{n_0} y_{0_u}}{n_0 p}, \tag{188}$$

$$b_{ij} = D \sum_{u=1}^{N} x_{i_u} x_{j_u} y_u, \tag{189}$$

unde n_0 reprezintă numărul experienţelor paralele ($n_0 = 3$); u este numărul experienţei; y_u, y_{u_0} valoarea parametrului dependent y în experienţa u, respectiv în experienţele paralele (pe nivelul de bază al parametrilor independenţi); N numărul total de experienţe; x_{iu}, x_{ju} valorile codificate ale parametrilor independenţi în experienţa u.

Pentru $k = 3$ (numărul de factori utilizaţi în programare), valorile constantelor A, B, C, D şi p utilizate pentru calculul coeficienţilor ecuaţiilor de regresie sunt următoarele: $A = \frac{1}{8}$, $B = \frac{1}{4}$, $C = -\frac{1}{16}$, $D = \frac{1}{4}$, iar $p = 2$.

- **calculul dispersiei reproductibilităţii rezultatelor** (S_0^2)

Se realizează pornindu-se de la rezultatele obţinute prin derularea unei serii de n_0 experienţe paralele (experienţe în condiţii identice). Cu ajutorul valorilor rezultate se determină valoarea medie a parametrului independent în discuţie, $\bar{y}$, şi ulterior dispersia reproductibilităţii rezultatelor, (S_0^2),

$$S_0^2 = \frac{\sum_{u=1}^{n_0} (y_u - \bar{y})^2}{n_0 - 1}. \tag{190}$$

• **verificarea statistică a coeficienţilor modelului neliniar**

Un coeficient se consideră statistic determinat în cazul în care valorea sa absolută este superioară sau cel puţin egală intervalului său de încredere $|\Delta b|$

$$|b_i| \geq |\Delta b_i|, \quad |b_{ii}| \geq |\Delta b_{ii}|, \quad |b_{ij}| \geq |\Delta b_{ij}|, \tag{191}$$

$$|\Delta b_i| = t_{\alpha,N} * S_{b_i}, \quad |\Delta b_{ii}| = t_{\alpha,N} * S_{b_{ii}}, \quad |\Delta b_{ij}| = t_{\alpha,N} * S_{b_{ij}}, \tag{192}$$

unde $t_{\alpha,N}$ reprezintă valoarea criteriului Student pentru pragul de semnificaţie α şi numărul N de grade de libertate (valoare tabelată). α se adoptă frecvent 0,05 (echivalent unei probabilităţi de 0,95), $t_{0,05;15} = 2,131$; S_{b_i}, $S_{b_{ii}}$, $S_{b_{ij}}$ reprezintă abaterile medii pătratice cu care se calculează coeficienţii modelului neliniar b_i, b_{ii}, b_{ij},

$$S_{b_i} = \pm\sqrt{S^2_{b_i}}; \quad S_{b_{ii}} = \pm\sqrt{S^2_{b_{ii}}}, \quad S_{b_{ij}} = \pm\sqrt{S^2_{b_{ij}}}, \tag{193}$$

unde$S^2_{b_i}$, $S^2_{b_{ii}}$, $S^2_{b_{ij}}$ reprezintă dispersiile în determinarea coeficienţilor modelului neliniar, calculabile cu ajutorul relaţiilor:

$$S^2_{b_0} = \frac{S^2_0}{n_0}, \tag{194}$$

$$S^2_{b_i} = A * S^2_0, \tag{195}$$

$$S^2_{b_{ii}} = \left(B + \frac{1}{p^2 * n_0}\right) * S^2_0, \tag{196}$$

$$S^2_{b_{ij}} = D * S^2_0. \tag{197}$$

• **verificarea concordanţei modelului neliniar adoptat**

Obiectivul verificării îl constituie determinarea posibilităţii de utilizare a modelului adoptat în studiul procesului luat în discuţie. Ipoteza de concordanţă a metodei de programare adoptată şi în particular a modelelor calculate se verifică cu ajutorul criteriului Fischer (F), a cărui valoare calculată (F_{calc}) se determină cu relaţia

$$F_{calc} = \frac{S^2_{conc}}{S^2_0}, \tag{198}$$

în care $S^2_{conc} = \dfrac{\sum_{u=1}^{N}(y_{u_{exp}} - y_{u_{calc}})^2}{\nu_1 = N - K'}$ reprezintă dispersia provocată de modelul matematic neliniar calculat; S^2_0 este dispersia reproductibilităţii rezultatelor experimentale; $y_{u_{exp}}$ şi respectiv $y_{u_{calc}}$ reprezintă valorile experimentale şi respectiv calculate cu ajutorul ecuaţiei de regresie în condiţii aferente experienţei

u; $\nu_1 = N - K'$ este numărul de grade de libertate reprezentând diferenţa dintre numărul de experienţe N şi numărul K' de coeficienţi din ecuaţia de regresie, inclusiv coeficientul termenului liber, b_0. Modelul matematic calculat se consideră concordant în cazul în care este îndeplinită condiţia

$$F_{calc} < F^{tab}_{\alpha,\nu_1,\nu_2}, \tag{199}$$

în care ν_2 reprezintă numărul de grade de libertate cu care se calculează dispersia reproductibilităţii rezultatelor, S_0^2, iar $F^{tab}_{\alpha,\nu,\nu_2}$ valoarea tabelată a criteriului Fischer.

În cazul în care condiţia de concordanţă este îndeplinită, rezultă că modelul matematic adoptat reflectă cu maximă probabilitate (0,95) influenţele manifestate de parametrii independenţi luaţi în analiză asupra nivelului variabilei dependente studiate. În absenţa concordanţei este necesară adoptarea unei alte variante de programare a experimentului.

5 Desfăşurarea efectivă a şarjelor experimentale

Pentru fiecare şarjă experimentală s-a înregistrat variaţia efectivă (reală) a temperaturii şi a potenţialului de carbon în funcţie de timp, obţinându-se ciclurile termice şi chimice reale care sunt reproduse în anexa A1.

Analiza acestor cicluri conduce la următoarele constatări cu caracter general:

1 Ciclurile termice reale sunt uşor deplasate spre dreapta în perioada de încărcare, în care -pe o durată de circa 15 min- are loc răcirea temporară până la 750° – 760°C şi reîncălzirea la 820°C a şarjei, ceea ce face ca palierul de egalizare la 820° să fie translatat pe intervalul $20 \div 30$ min, în loc de $7 \div 17$ min programat. Ca urmare, ciclul termic în ansamblu a suferit o deplasare de 10-15 min în raport cu duratele programate.

2 Ciclurile chimice reale prezintă o anumită întârziere în aceeaşi perioadă iniţială (până la atingerea temperaturii de carburare activă, T_K) în care -deşi se comandă valori C_{pot_0} relativ ridicate $(0,65 \div 0,95\%C)$- creşterea efectivă a potenţialului de carbon peste aceste valori se produce la peste 30 min de la instilarea metanolului şi acetonei (în concordanţă şi cu "translatarea" ciclului termic). La această întârziere e posibil să fi contribuit şi necesitatea unei perioade de înlocuire progresivă a azotului prin atmosfera de carburare activă.

Având în vedere că deplasările observate ale ciclurilor termice şi chimice sunt sistematice şi uniforme la toate şarjele experimentale, ele nu au alterat tipurile şi gradele de influenţă ale variabilelor (parametrilor de proces) independente

asupra variabilelor (caracteristicilor) dependente, respectiv asupra rezultatelor experimentale obţinute.

6 Modalităţi de determinare şi evaluare a rezultatelor cercetării experimentale

La fiecare şarjă experimentală s-au determinat şi evaluat mai multe tipuri de variabile dependente, respectiv:

a) *variabilă chimică de strat*

Conţinutul de carbon subfacial la adâncimea $\delta = 0,10$ mm de la suprafaţă ($C_{0,1}$), determinat pe cale spectrală pe o faţă plană dintr-o probă cinetică, după rectificare fină cu răcirea abundentă în secţiune longitudinală, pe două laturi perpendiculare;

b) *variabile geometrice de strat*

b1) adâncimea efectivă de cementare (δ_{ef}), determinată din curba de profil de duritate trasată pe baza măsurătorilor de duritate Vickers ($HV_{0,1}$) efectuate în stratul cementat pe probe cinetice lustruite în secţiune transversală;

b2) adâncimea de oxidare internă (δ_{Ox}), determinată prin măsurare la microscop în secţiunea transversală a probelor cinetice, după lustruire şi atac cu nital 0,5%, proaspăt preparat, cu durata de atac de 20-25 secunde;

c) *variabile structurale de strat şi de miez*

c1) proporţia de austenită reziduală la adâncimea de 0,1 mm de la suprafaţă ($AR_{0,1}$), determinată prin microscopie cantitativă pe una dintre feţele rectificate şi ulterior lustruite şi atacate cu nital 2% ale probelor cinetice utilizate la determinarea conţinutului de carbon subfacial;

c2) analiza calitativă a microstructurii în zona de tranziţie strat/miez şi în miez;

d) *variabile de caracteristici mecanice*

d1) duritatea subfacială la adâncimea de 0,1 mm de la suprafaţă ($HV_{0,1mm}$), determinată cu sarcina de 5 kgf pe feţele lustruite ale probelor cintetice utilizate la determinarea caracteristicilor $C_{0,1}$ şi $AR_{0,1}$;

d2) rezistenţa la rupere (R_m) determinată pe epruvetele de încercare la tracţiune. În legătură cu această încercare trebuie făcută observaţia că nu s-au putut determina şi celelalte caracteristici de tracţiune -respectiv alungirea şi gâtuirea la rupere- deoarece toate epruvetele s-au rupt total fragil (figura 80).

Din acelaşi motiv -al ruperii fragile- valorile rezistenţei la încovoiere prin şoc, deşi epruvetele nu au fost crestate, au fost foarte reduse (sub 10 J la oţelul OLC10 şi apropiate de zero la oţelurile aliate).

Acest comportament mecanic al probelor cementate se explică atât prin fragilitatea specifică structurii predominant martensitice a stratului (la toate cele trei oţeluri cercetate), cât şi prin prezenţa zonei de oxidare internă (la oţelurile aliate).

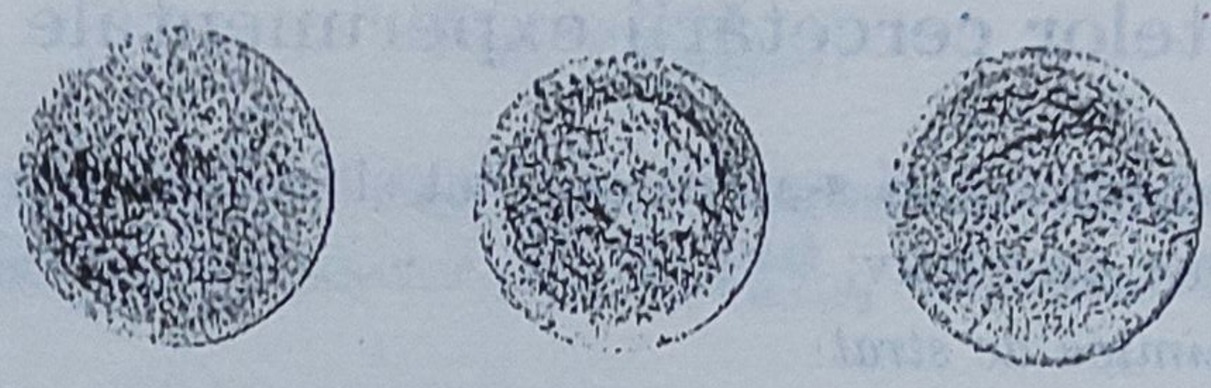


Figura 80. Secţiuni transversale de rupere fragilă ale epruvetelor de încercare la tracţiune

Ca urmare, în cazul reperelor cementate care -în afara simplei rezistenţe la uzare prin frecare exterioară- necesită şi ductilitate (rezistenţă la şoc) ridicată, apare ca necesară luarea uneia dintre următoarele măsuri suplimentare:

- utilizarea de oţeluri aliate suplimentar (sau numai) cu nichel şi molibden, practic insensibile la oxidarea internă, dar mai costisitoare decât oţelurile aliate cu Mn, Cr, CrMn sau CrMnTi;

- modificarea atmosferei de cementare, mergând de la simpla adăugare de amoniac, pe o durată scurtă, la sfârşitul procesului, până la înlocuirea carburării simple prin carbonitrurare;

- eliminarea -prin rectificare finală- a unui adaos de circa 0,1 mm, prevăzut dinainte la repere la care această prelucrare este posibilă şi acceptabilă.

7 Rezultatele cercetării experimentale. Analiză, interpretări şi discuţii

Efectuarea cercetării prin experiment programat a avut ca obiectiv central stabilirea unor modele matematice empirice ale interacţiunilor fizico-chimice dintre caracteristicile principale ale procesului de cementare bazat pe carburarea activă şi difuzie cu o atmosferă produsă "in situ" prin pirogenarea amestecului de metanol+acetonă, urmată de călire şi probele din cele trei mărci de oţeluri.

Modelele matematice s-au materializat prin stabilirea ecuaţiilor de regresie, capabile să permită anticiparea -prin calcul simplu- a performanţelor care se pot obţine prin alegerea unor condiţii concrete de procesare a pieselor cementate din oţelurile cercetate.

7.1 Modelele matematice ale caracteristicilor chimice şi structurale ale straturilor cementate

Prelucrarea statistică a datelor experimentale din matricea programării (tabelul 29) şi anexa A3, a condus la determinarea coeficienţilor ecuaţiilor de regresie (tabelul 30), respectiv la expresiile matematice concrete ale dependenţei caracteristicilor chimico-structurale $Y_1(C_{0,1})$, $Y_2(\delta_{ef})$, $Y_3(AR_{0,1})$ şi $Y_4(\delta_{Ox})$ ale oţelurilor cercetate, de parametrii de proces ai cementării X_1 (temperatura de carburare activă şi de difuzie, T_K), X_2 (potenţialul de carbon în etapa de carburare activă, C_{pot_K}) şi X_3 (durata etapei de carburare activă, t_K).

Ecuaţiile de regresie obţinute sunt prezentate în continuare, atât în forma codificată $Y_i = f(X_i)$, în care $-1 \leq X_i \leq +1$, cât şi în forma decodificată $Y_i = f(T_K, C_{pot_K}, t_K)$, în care variabilele independente sunt exprimate în unităţi naturale, respectiv $(880 \leq T_K \leq 930°C)$, $(0,90 \leq C_{pot_K} \leq 1,16\%C)$, $(1 \leq t_K \leq 3h)$. Decodificarea s-a făcut prin utilizarea relaţiilor de transformare:

$$X_i = \frac{Z_i - Z_{i0}}{\Delta Z_i}, \text{ respectiv } Z_i = Z_{i0} + X_i \Delta Z_i, \tag{200}$$

în care X_i, Z_i, Z_{i0} şi ΔZ_i au semnificaţiile menţionate în tabelul 28.

A) Modelele matematice ale conţinuturilor de carbon din stratul cementat, la adâncimea de 0,1 mm

A1) Ecuaţii codificate

$$\text{OLC10:} \quad Y_1 = 0,74 + 0,0452X_2 + 0,0127X_3 \tag{201}$$

$$\text{18MnCr10:} \quad Y_1 = 0,797 + 0,0167X_1 + 0,051X_2 \tag{202}$$

$$\text{20TiMnCr12:} \quad Y_1 = 0,806 + 0,0147X_1 + 0,049X_2 + \\ +0,0057X_2X_3 - 0,0058X_3^2 \tag{203}$$

A2) Ecuaţii decodificate

$$\text{OLC10:} \quad C_{0,1} = 0,3566 + 0,3477C_{pot_K} + 0,0127t_K \tag{204}$$

$$\text{18MnCr10:} \quad C_{0,1} = -0,2115 + 0,00067T_K + 0,392C_{pot_K} \tag{205}$$

$$\text{20TiMnCr12:} \quad C_{0,1} = -0,047 + 0,00059T_K + 0,289C_{pot_K} - \\ -0,022t_K + 0,044t_K \cdot C_{pot_K} - 0,0058t_K^2 \tag{206}$$

Tabelul 29

Matricea programării necompoziţionale de ordinul II
(A-Modelarea caracteristicilor chimico-structurale)

Nr. exp.	Factori									
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	x_1^2	x_2^2	x_3^2
1	+1	+1	+1	0	+1	0	0	+1	+1	0
2	+1	+1	−1	0	−1	0	0	+1	+1	0
3	+1	−1	+1	0	−1	0	0	+1	+1	0
4	+1	−1	−1	0	+1	0	0	+1	+1	0
5	+1	+1	0	+1	0	+1	0	+1	0	+1
6	+1	+1	0	−1	0	−1	0	+1	0	+1
7	+1	−1	0	+1	0	−1	0	+1	0	+1
8	+1	−1	0	−1	0	+1	0	+1	0	+1
9	+1	0	+1	+1	0	0	+1	0	+1	+1
10	+1	0	+1	−1	0	0	−1	0	+1	+1
11	+1	0	−1	+1	0	0	−1	0	+1	+1
12	+1	0	−1	−1	0	0	+1	0	+1	+1
13	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Nr. exp.	Parametri dependenţi											
	$Y_1 - [\%C]_{0,1\,mm}$			$Y_2 - \delta_{ef}$ mm			$Y_3 - \%AR$			$Y_4 - \delta_{Ox}$, μm		
	*1	*2	*3	*1	*2	*3	*1	*2	*3	*1	*2	*3
1	0,788	0,857	0,862	0,76	1,25	1,28	14,35	24,58	26,80		30,3	32,0
2	0,712	0,764	0,772	0,67	1,12	1,16	10,50	15,77	17,85		25,3	26,6
3	0,766	0,826	0,833	0,57	0,95	0,95	13,15	20,60	23,25		22,7	25,3
4	0,695	0,733	0,745	0,55	0,85	0,88	9,65	13,80	15,62		18,3	20,3
5	0,747	0,813	0,822	0,88	1,50	1,45	12,05	19,68	22,24		28,7	30,0
6	0,728	0,804	0,812	0,48	0,82	0,78	11,10	18,83	21,28		24,0	25,7
7	0,738	0,777	0,790	0,71	1,13	1,08	11,50	17,44	19,48		23,3	24,7
8	0,704	0,768	0,782	0,40	0,60	0,60	9,60	16,50	18,64	*4	19,0	21,3
9	0,795	0,836	0,845	0,90	1,47	1,40	15,04	21,52	24,30		28,3	29,7
10	0,771	0,847	0,855	0,52	0,75	0,77	13,00	23,50	26,55		23,0	25,0
11	0,688	0,736	0,748	0,67	1,15	1,15	9,40	14,44	16,32		24,3	26,3
12	0,663	0,724	0,735	0,38	0,62	0,67	8,10	13,20	14,95		19,7	21,7
13	0,738	0,796	0,805	0,64	1,10	1,10	11,55	18,70	21,84		23,3	26,7
14	0,728	0,790	0,802	0,61	1,02	1,08	11,05	18,25	21,20		24,7	25,3
15	0,756	0,805	0,811	0,65	1,00	1,00	12,60	18,90	21,40		25,0	27,0

*1 oţel OLC10; *2 oţel 18MnCr10;
*3 oţel 20TiMnCr12; *4 $\delta_{Ox} \leq 10$ μm

Tabelul 30

Rezultatele prelucrărilor statistice ale datelor experimentale conţinute în tabelul 29

*1		S_0^2*10^6	ν_2	$t_{0,05;\nu_2}$	Δb_0*10^4	b_0*10^3	Δb_i*10^4	b_1*10^3	b_2*10^3	b_3*10^3	Δb_{ij}*10^4	b_{12}*10^4	b_{13}*10^4	b_{23}*10^4
*2	Y_1	202	2	2,131	174	**740**	106	9	**45,2**	**12,7**	150	12,5	−37,5	−2,5
	Y_2	450			259	**630**	159	**70**	**60**	**172**	213	175	**225**	**225**
	Y_3	625800			971	**11730**	594	512	**2236**	**773**	8410	875	−2370	1850
	Y_4	–	–	–	$\leq 10\mu$m									
*3	Y_1	57	2	2,131	93	**797**	56	**16,7**	**51**	2,37	80	0	0	−57
	Y_2	280			639	**1040**	398	**145**	**85**	**307**	562	75	375	475
	Y_3	110900			4090	**18610**	2500	**1315**	**4123**	131	3530	**5020**	−225	**−8050**
	Y_4	823000			1140	**24330**	6820	**3125**	**2087**	**2360**	9650	1500	1000	1750
*4	Y_1	21			57	**806**	34	**14,7**	**49**	2,87	48	5	5	**−57**
	Y_2	3250			698	**1060**	428	**145**	**67,5**	**282**	607	125	475	375
	Y_3	107200			4020	**21480**	2460	**1397**	**4520**	115	3470	3300	300	**−9050**
	Y_4	823000			1140	**26330**	6820	**2837**	**2137**	**2125**	9650	1000	2250	250

*1		Δb_{ii}*10^4	b_{11}*10^4	b_{22}*10^4	b_{33}*10^4	ν_1	S^2_{conc} * 10^6	$F^{calculat}_{0,05;\nu_1;\nu_2}$	$F^{labelat}_{0,05;\nu_1;\nu_2}$
*2	Y_1	120	1,25	1,25	−108,7	9	241	1,19	19,39
	Y_2	259	20,9	20,9	−179	6	1783	3,96	19,33
	Y_3	9670	−710	2510	−5980	9	686000	1,09	19,39
	Y_4	$\leq 10\mu$m							
*3	Y_1	92	18,7	28,7	−73,7	9	125,4	2,2	19,39
	Y_2	649	87,5	−62,5	−362	8	3800	1,357	19,37
	Y_3	4070	120	695	**−5100**	6	271400	2,447	19,33
	Y_4	11100	−1280	−530	−4530	8	694000	0,843	19,37
*4	Y_1	55	13,7	−44	**−58**	7	54,14	2,57	19,35
	Y_2	697	−62	137	**−762**	7	2700	0,83	19,35
	Y_3	4000	−3600	−2400	**−7100**	7	675000	6,299	19,35
	Y_4	11100	−2660	−160	−6410	8	1111000	1,35	19,37

*1 Oţel/Caracteristici chimico-structurate; *2 OLC10; *3 18MnCr10; *4 20TiMnCr12

Y_1 $\%C_{0,1}$; Y_2 δ_{ef}; Y_3 %AR; Y_4 δ_{Ox}

Observaţie. Calculele detaliate pentru determinarea coeficienţilor, dispersiilor, criteriilor şi concordanţelor sunt prezentate în anexa A3

B) Modelele matematice ale adâncimii efective de cementare

B1) Ecuaţii codificate

$$\text{OLC10:} \quad Y_2 = 0,633 + 0,07X_1 + 0,06X_2 + 0,172X_3 + \\ +0,0225X_1X_3 + 0,0225X_2X_3 \tag{207}$$

$$\text{18MnCr10:} \quad Y_2 = 1,04 + 0,145X_1 + 0,085X_2 + 0.307X_3 \tag{208}$$

$$\text{20TiMnCr12:} \quad Y_2 = 1,06 + 0,145X_1 + 0,0675X_2 + 0.282X_3 - \\ -0,0762X_3^2 \tag{209}$$

B2) Ecuaţii decodificate

$$\text{OLC10:} \quad \delta_{ef} = -0,735 + 0,001T_K + 0,1153C_{pot_K} - 0,8205t_K + \\ +0,0009T_K \cdot t_K + 0,173C_{pot_K} \cdot t_K \tag{210}$$

$$\text{18MnCr10:} \quad \delta_{ef} = -5,49 + 0,0058T_K + 0,654C_{pot_K} + 0,307t_K \tag{211}$$

$$\text{20TiMnCr12:} \quad \delta_{ef} = -5,68 + 0,0058T_K + 0,52C_{pot_K} + 0,622t_K - \\ -0,076t_K^2 \tag{212}$$

C) Modelele matematice ale proporţiei de austenită reziduală subfacială ($AR_{0,1\,\text{mm}}$)

C1) Ecuaţii codificate

$$\text{OLC10:} \quad Y_3 = 11,73 + 2,236X_1 + 0,733X_2 \tag{213}$$

$$\text{18MnCr10:} \quad Y_3 = 18,61 + 1,315X_1 + 4,123X_2 + 0.502X_1X_2 - \\ -0,805X_2X_3 - 0,5X_3^2 \tag{214}$$

$$\text{20TiMnCr12:} \quad Y_3 = 21,48 + 1,397X_1 + 4,52X_2 - 0,905X_2X_3 - \\ -0,71X_3^2 \tag{215}$$

C2) Ecuaţii decodificate

$$\text{OLC10:} \quad AR_{0,1} = -75,34 + 0,089T_K + 5,946C_{pot_K} \tag{216}$$

$$\text{18MnCr10:} \quad AR_{0,1} = 66,55 - 0,106T_K - 95,69C_{pot_K} + 8,38t_k + \\ +0,155T_KC_{pot_K} - 6,192C_{pot_K} \cdot t_K - 0,5t_K^2 \tag{217}$$

$$\text{20TiMnCr12:} \quad AR_{0,1} = -82,08 + 0,056T_K + 48,7C_{pot_K} + 10t_K - \\ -6,96C_{pot_K} \cdot t_K - 0,71t_K^2 \tag{218}$$

D) Modelele matematice ale adâncimii de oxidare internă

D1) Ecuaţii codificate

$$\text{OLC10:} \quad Y_4 \leq 10\ \mu\text{m}$$

$$\text{18MnCr10:} \quad Y_4 = 24,33 + 3,125X_1 + 2,087X_2 + 2,36X_3 \tag{219}$$

$$\text{20TiMnCr12:} \quad Y_4 = 26,33 + 2,837X_1 + 2,137X_2 + 2,125X_3 \tag{220}$$

D2) Ecuaţii decodificate

$$\begin{aligned}
&\text{OLC10:} && \delta_{Ox} \leq 10\ \mu\text{m} \\
&\text{18MnCr10:} && \delta_{Ox} = -110 + 0,125T_K + 16,054C_{pot_K} + 2,36t_K \quad (221) \\
&\text{20TiMnCr12:} && \delta_{Ox} = -97,1 + 0,113T_K + 16,44C_{pot_K} + 2,125t_K. \quad (222)
\end{aligned}$$

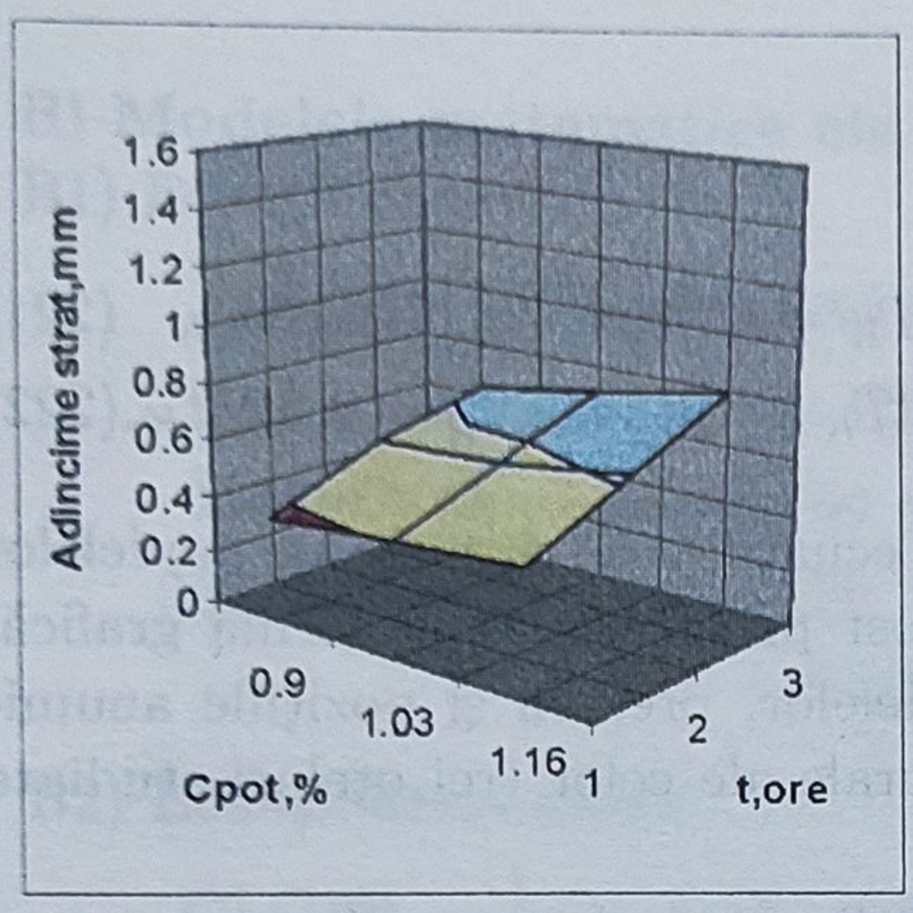
În afară de utilizarea în vederea deducerii ecuaţiilor de regresie ale modelelor matematice, rezultatele experimentale au fost prelucrate şi în formă grafică, trasându-se suprafeţele de răspuns ale modelelor, precum şi poziţiile anumitor zone de izoproprietăţi chimice şi structurale ale celor trei oţeluri studiate (figurile 81÷88).

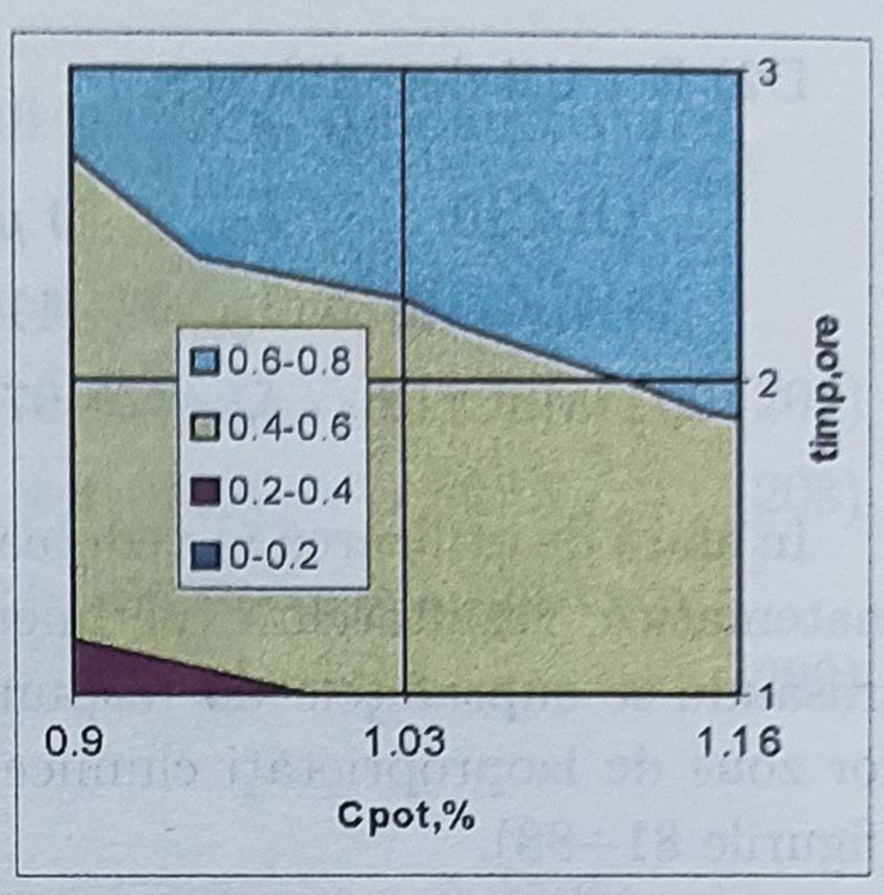
Analiza comparativă a celor 22 de ecuaţii arată că termenii cu cea mai mare influenţă sunt cei de gradul I (X_1, X_2, X_3, respectiv T_K, C_{pot_K}, t_K), unii termeni de gradul II având influenţe semnificative numai în şase ecuaţii: $X_1X_2(T_KC_{pot_K})$ şi $X_1X_3(T_K \cdot t_K)$ în câte o ecuaţie, termenul $X_2X_3(C_{pot_K} \cdot t_K)$ în patru ecuaţii şi termenul $X_3^2(t_K^2)$ în toate cele şase ecuaţii. Pe baza acestei observaţii se poate trage concluzia că modelele matematice deduse sunt preponderent liniare, fapt confirmat şi de aspectele suprafeţelor de răspuns din figurile 81÷88.

În ceea ce priveşte valoarea numerică şi semnul coeficienţilor de influenţă care determină gradul şi sensul de influenţă al variabilelor independente, acestea se pun mai pregnant în evidenţă în cazul ecuaţiilor decodificate, în care produsele b_ix_i, $b_{ij}x_{ij}$, respectiv $b_{ii}x_i^2$ sunt termenii prin a căror însumare algebrică se obţine valoarea variabilei dependente Y_i.

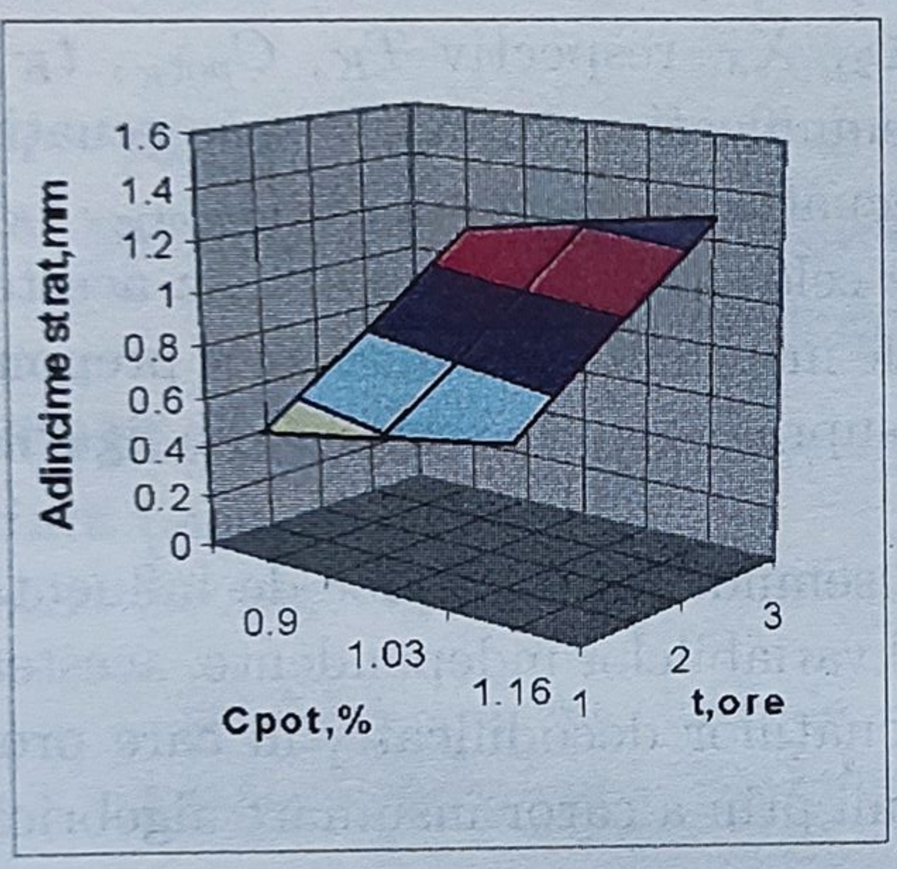
Pentru a deduce influenţa efectivă a parametrilor tehnologici (T_K, C_{pot_K}, t_K) asupra caracteristicilor chimice şi structurale ale oţelurilor cercetate, în tabelul 31 sunt prezentate ecuaţiile de regresie decodificate scrise în forma brută, ca sumă de termeni individuali, pentru fiecare variabilă dependentă şi fiecare oţel în parte, în cazul particular al experienţelor paralele 13, 14 şi 15.

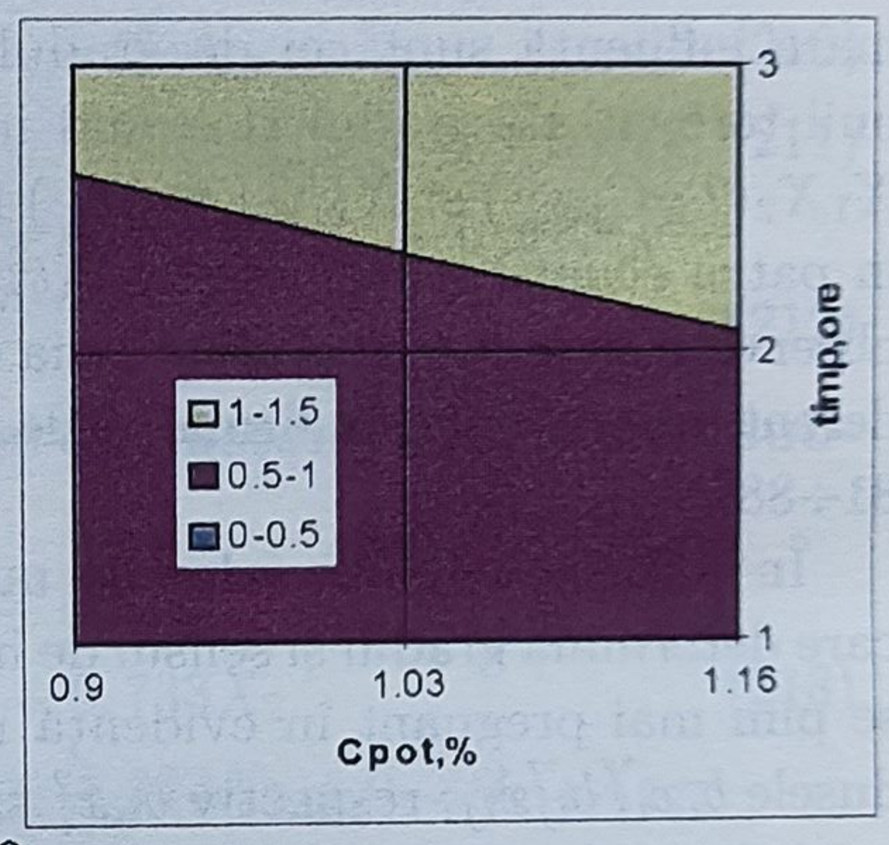
Analiza generală a ecuaţiilor de regresie completată cu analiza datelor concrete din tabelul 31 conduc la constatările şi interpretările prezentate în cele ce urmează.



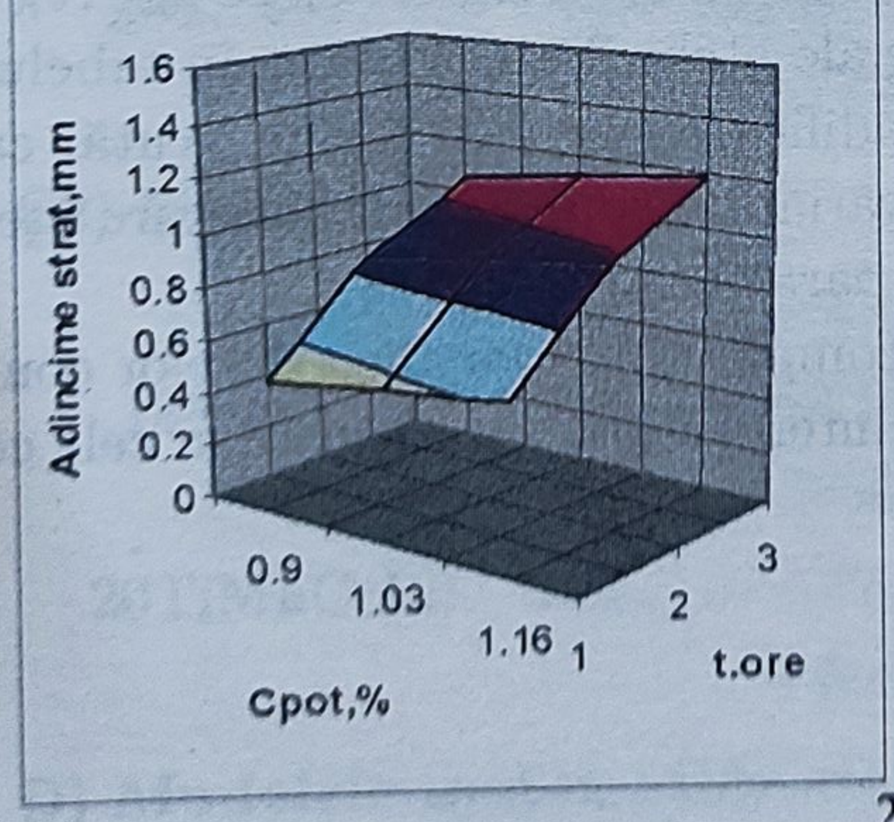


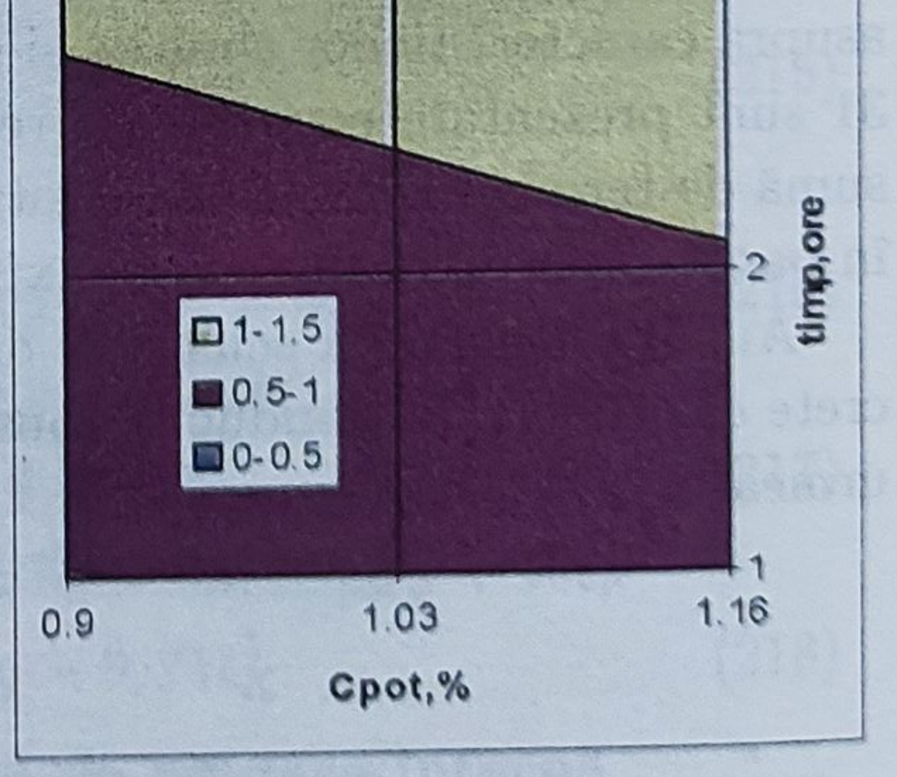
OLC10





18MnCr10





20TiMnCr12

Figura 81. Suprafețele de răspuns ale modelelor matematice care descriu variația adâncimii straturilor carburate la $T = 880°C$ și călite (stânga) și delimitarea zonelor de izoproprietate (dreapta) la cele trei oțeluri analizate, funcție de parametrii temporali și chimici ai procesului

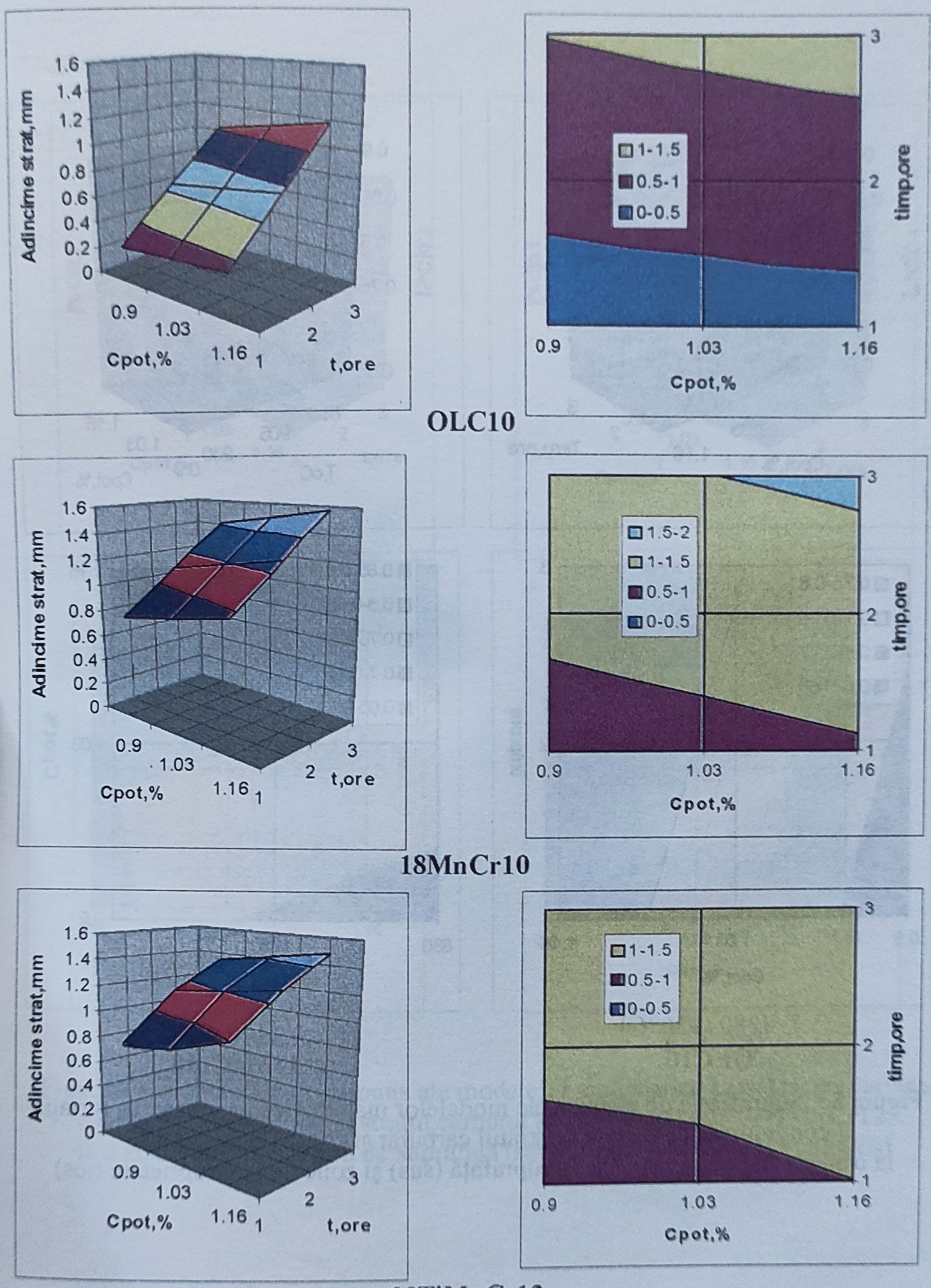
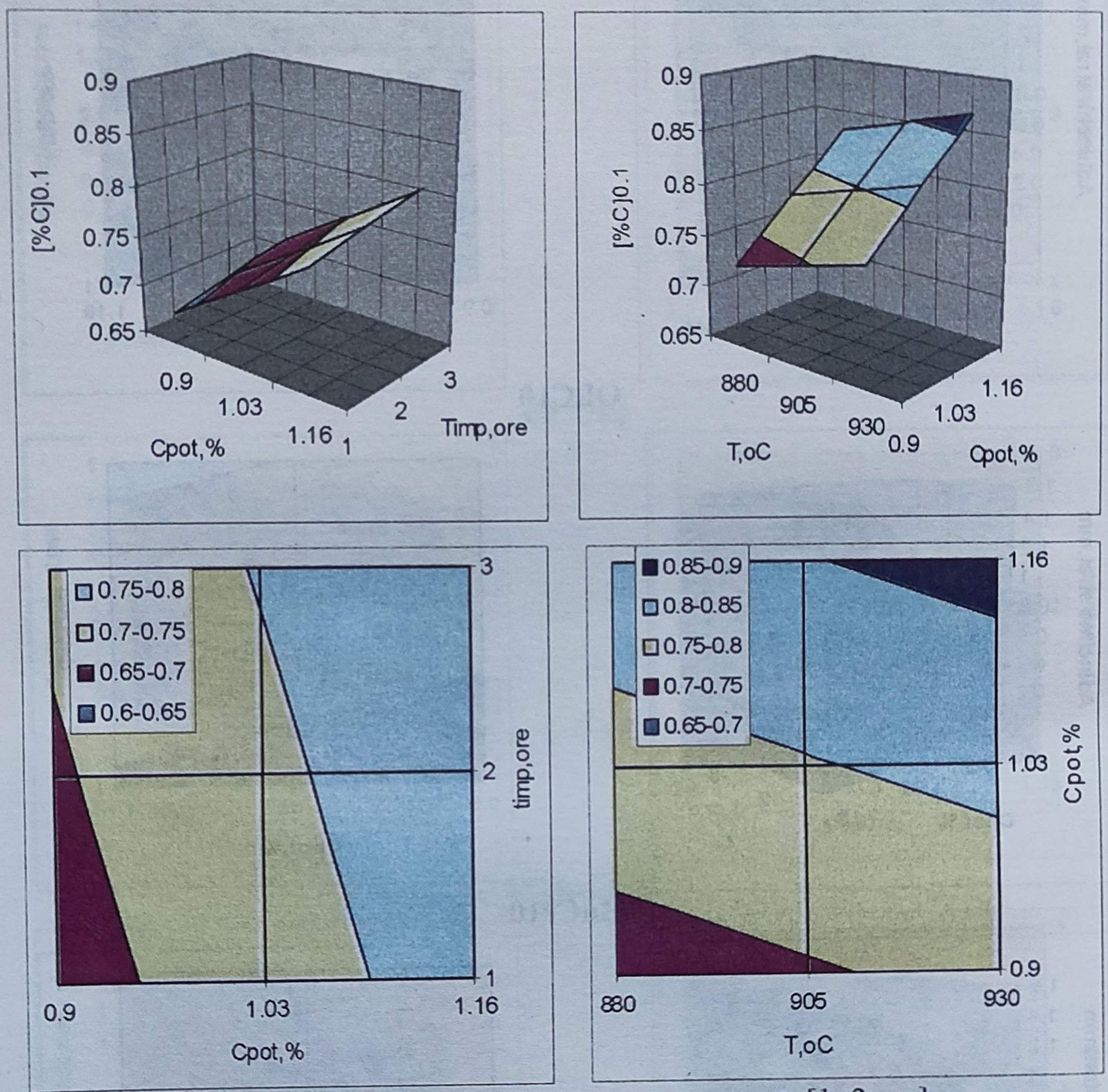


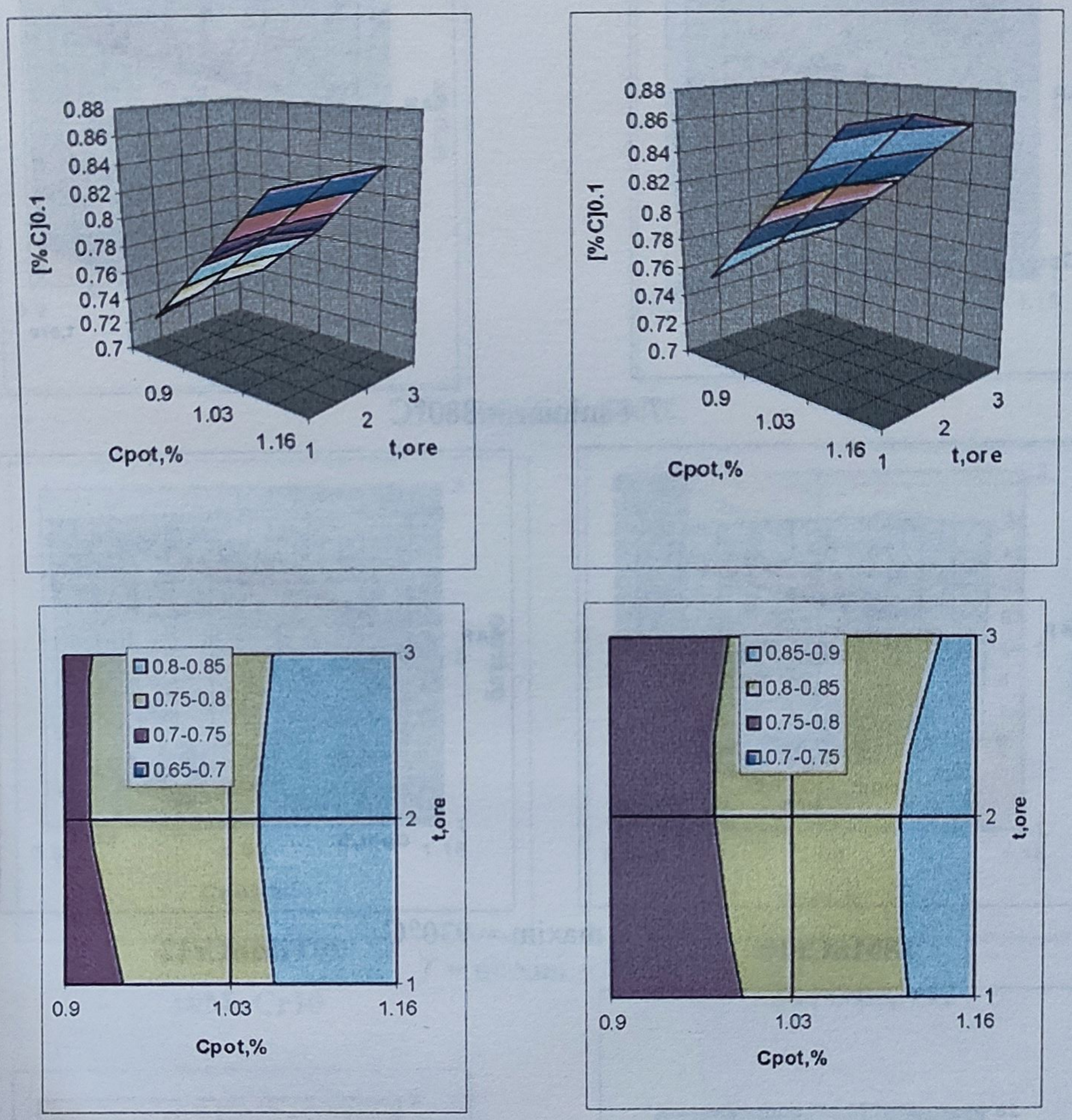
Figura 82. Suprafețele de răspuns ale modelelor matematice care descriu variația adâncimii straturilor carburate la T = 930°C și călite (stânga) și delimitarea zonelor de izoproprietate (dreapta) la cele trei oțeluri analizate, funcție de parametrii temporali și chimici ai procesului



T=[880÷930°C]
OLC10

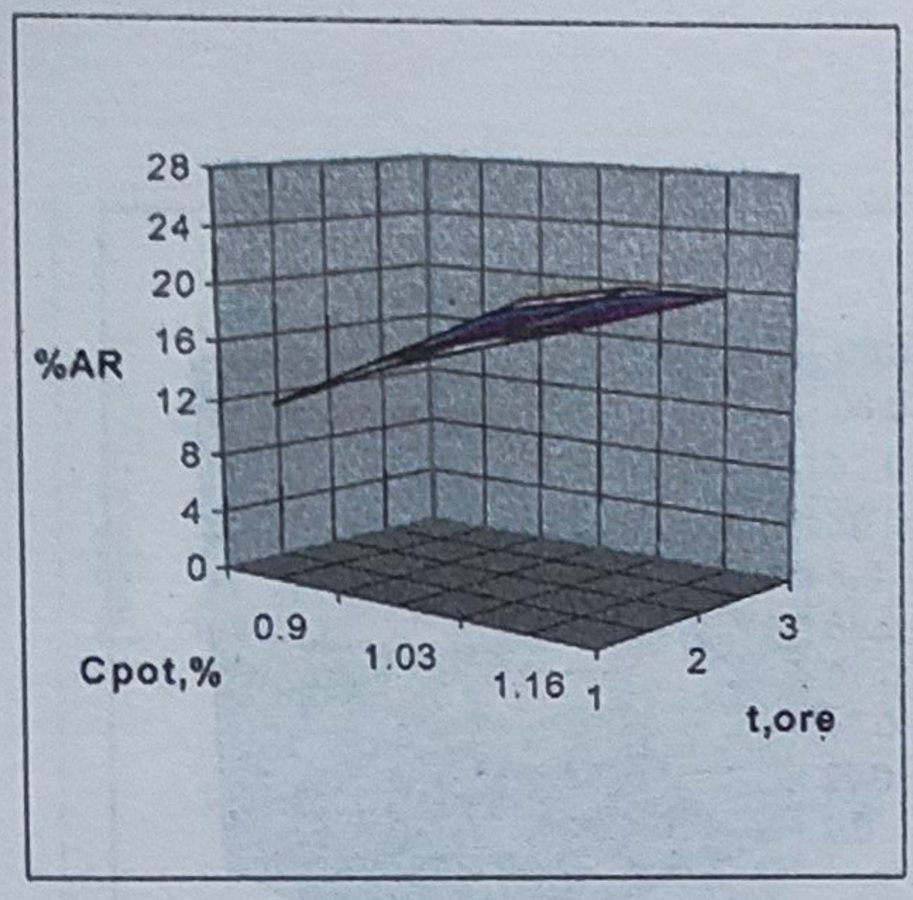
t=[1÷3 ore]
18MnCr10

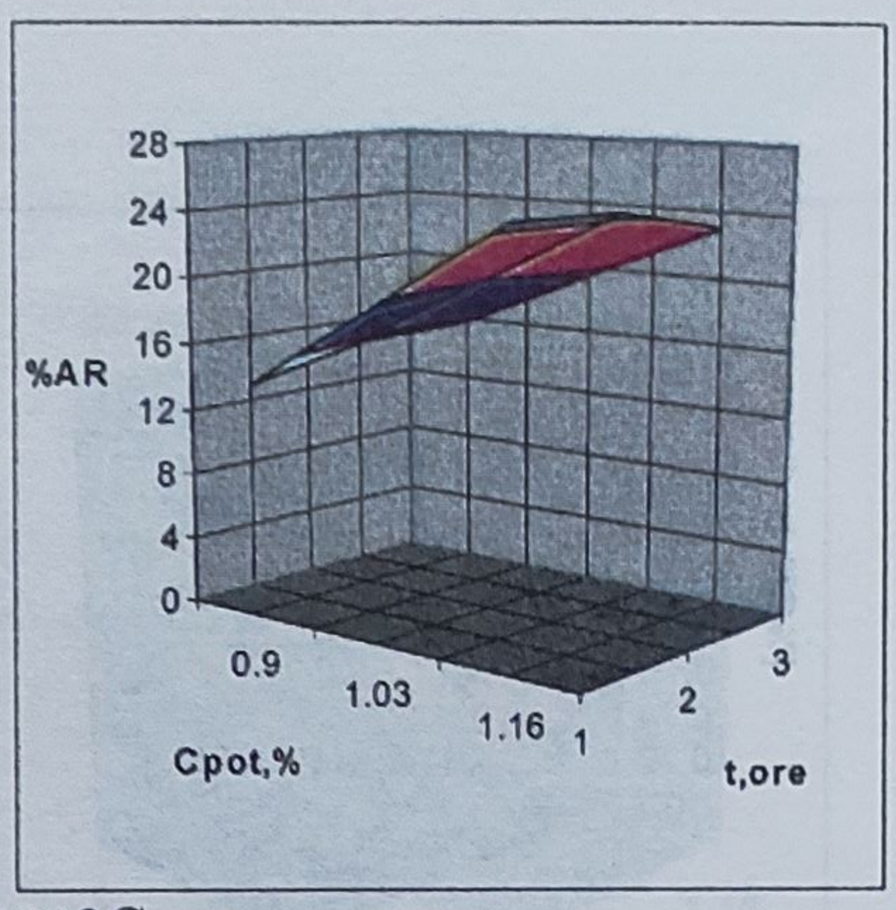
Figura 83. Suprafețele de răspuns ale modelelor matematice care descriu variația conținutului de carbon în stratul carburat şi călit la două oțeluri, la o adâncime de 0,1 mm de la suprafață (sus) şi zone de izoproprietate (jos)



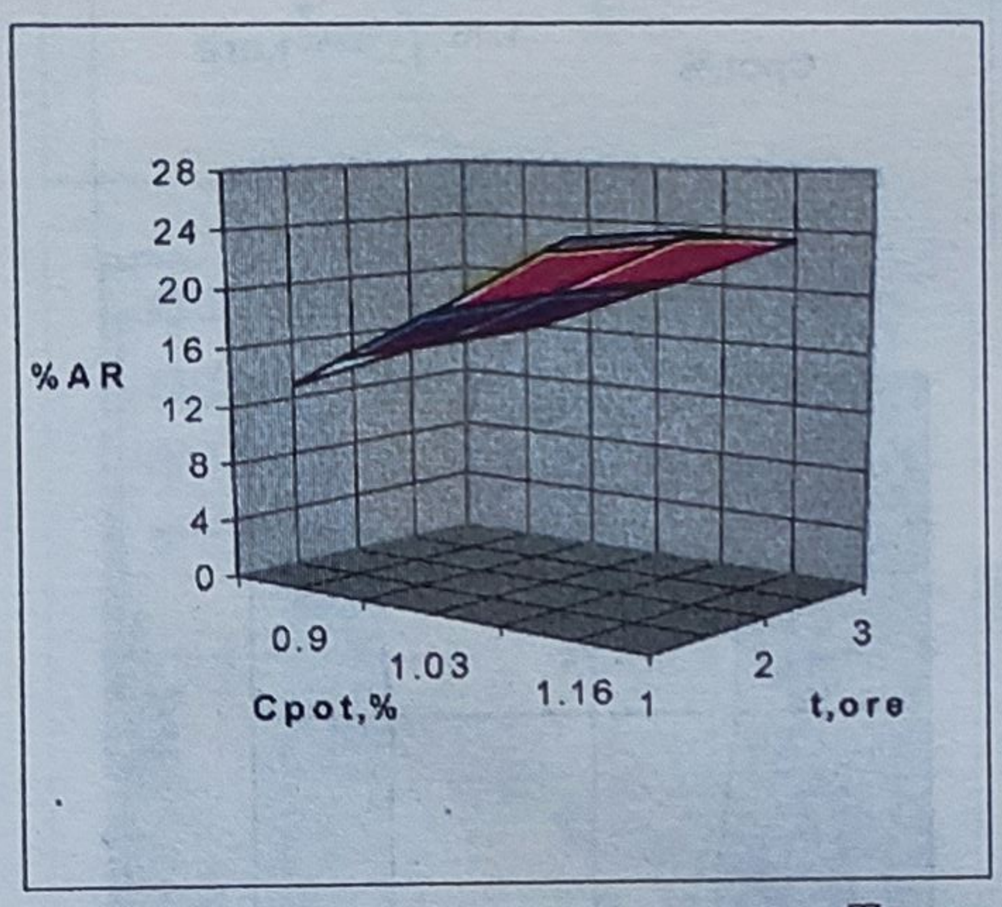
T=880°C *T*=930°C

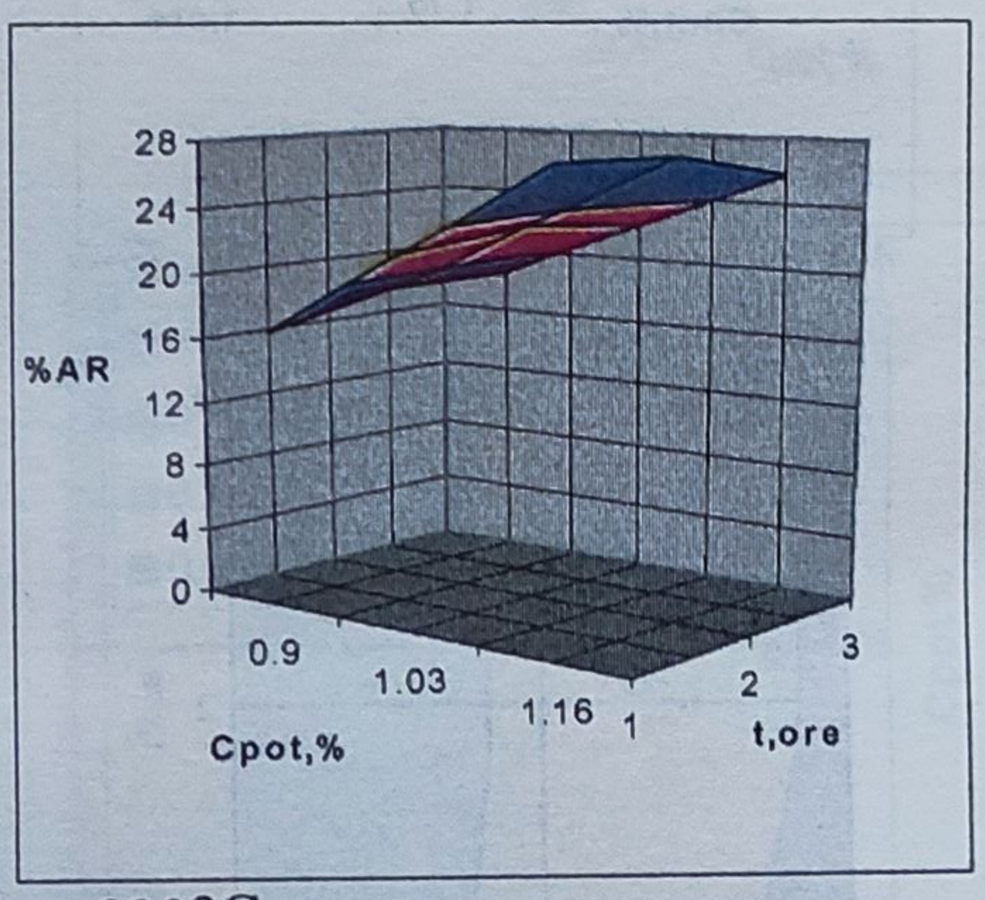
Figura 84. Suprafețele de răspuns ale modelelor matematice care descriu variația conținutului de carbon în stratul carburat şi călit al oțelului **20TiMnCr12**, la o adâncime de 0,1 mm de suprafață (sus) şi zone de izoproprietate (jos)



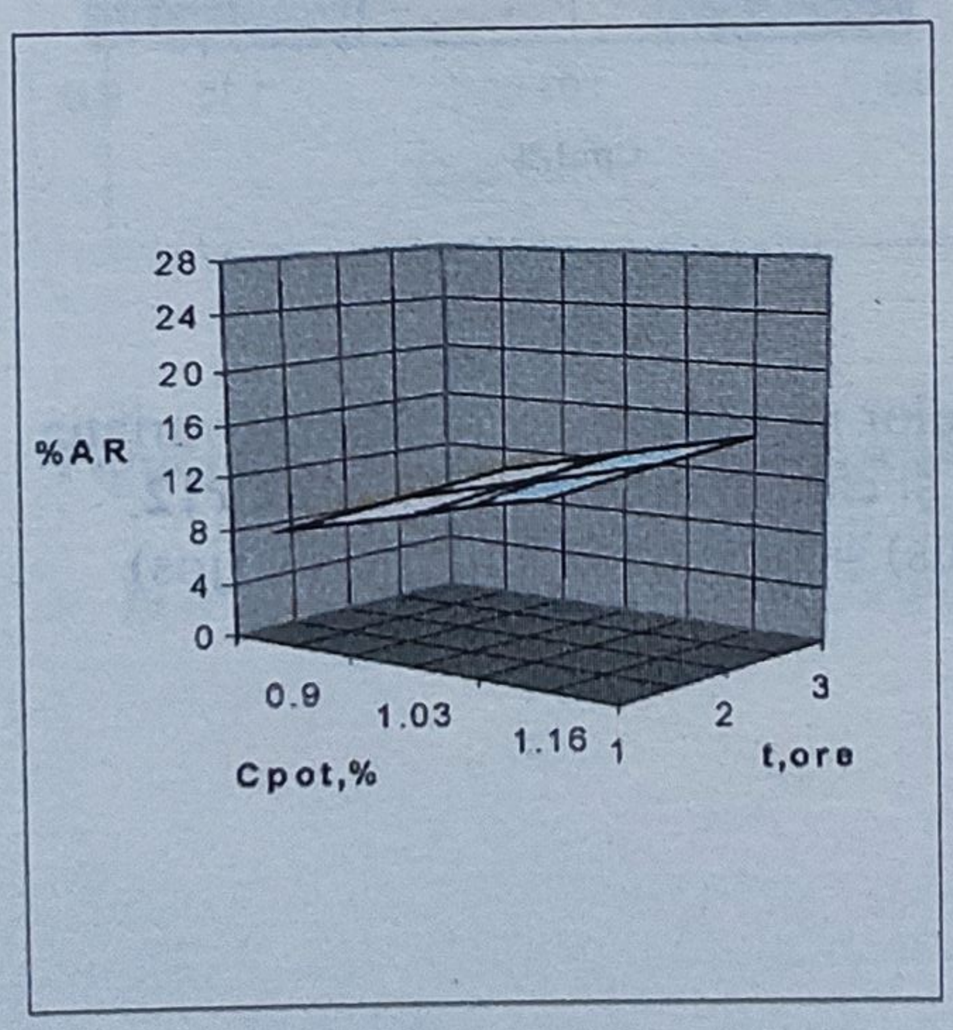


T = minim = 880°C





18MnCr10 T = maxim = 930°C **20TiMnCr12**



T=[880÷930°C]
OLC10

Figura 85. Suprafețele de răspuns ale modelelor matematice care descriu variația proporției de austenită reziduală în stratul carburat şi călit, funcție de parametrii termici, temporali şi chimici ai proceselor

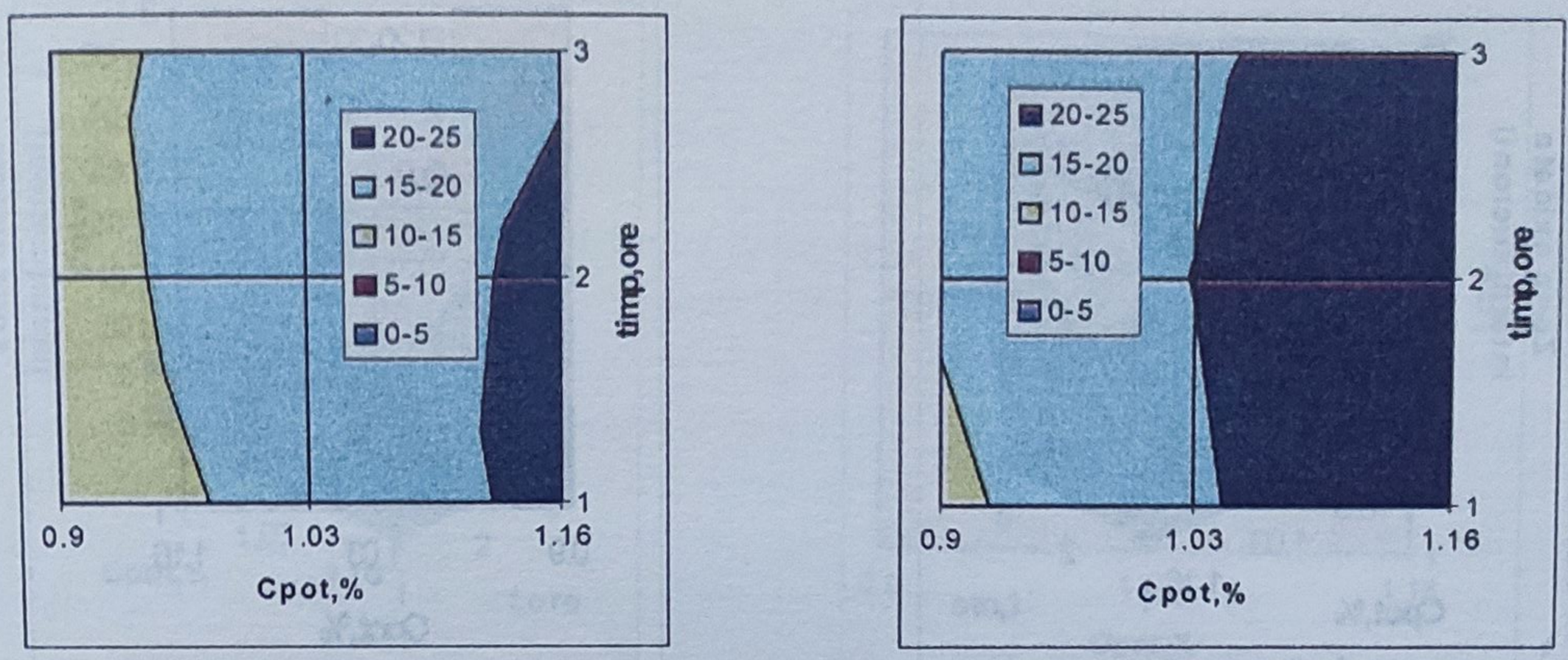


Figura 86. Suprafețe de răspuns -domenii de izoproprietate- ale modelelor matematice care descriu variația proporției de austenită reziduală, funcție de parametrii termici, temporali şi chimici ai proceselor de carburare aplicate celor trei oțeluri analizate

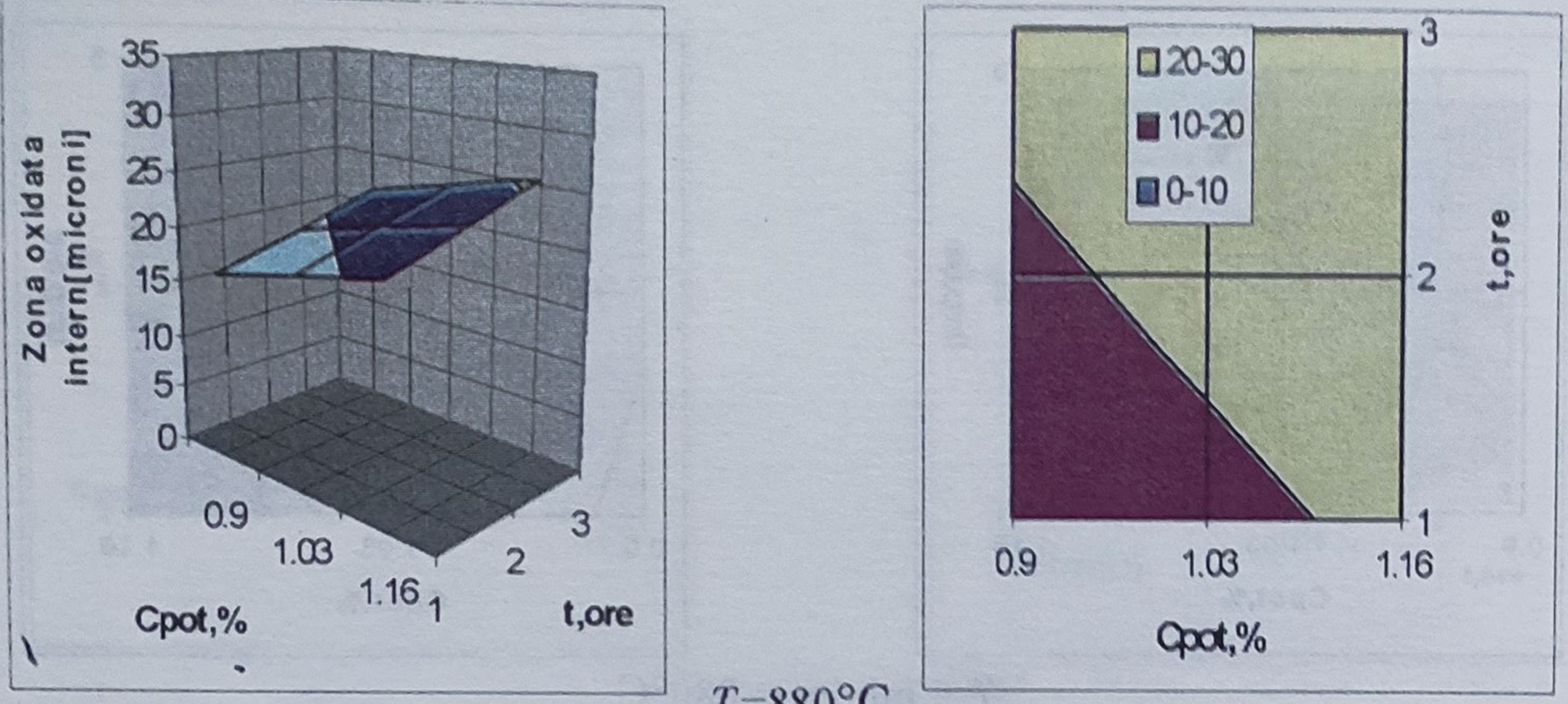
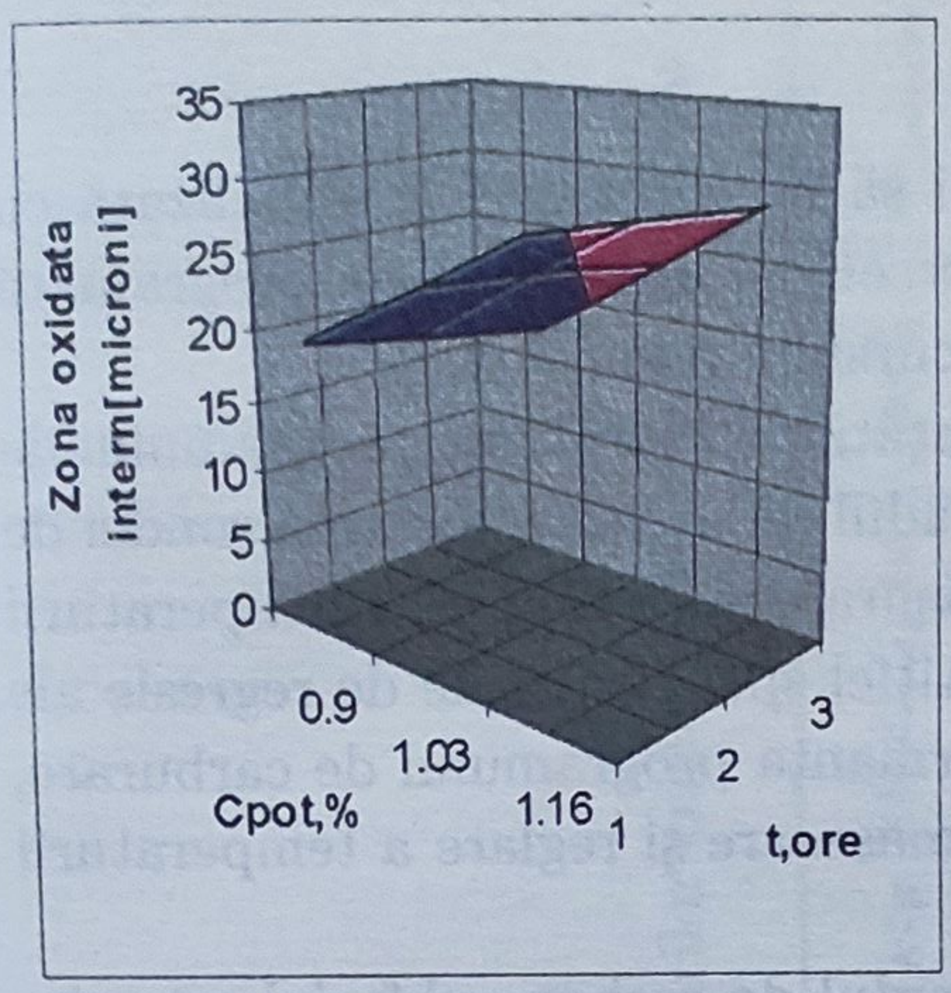
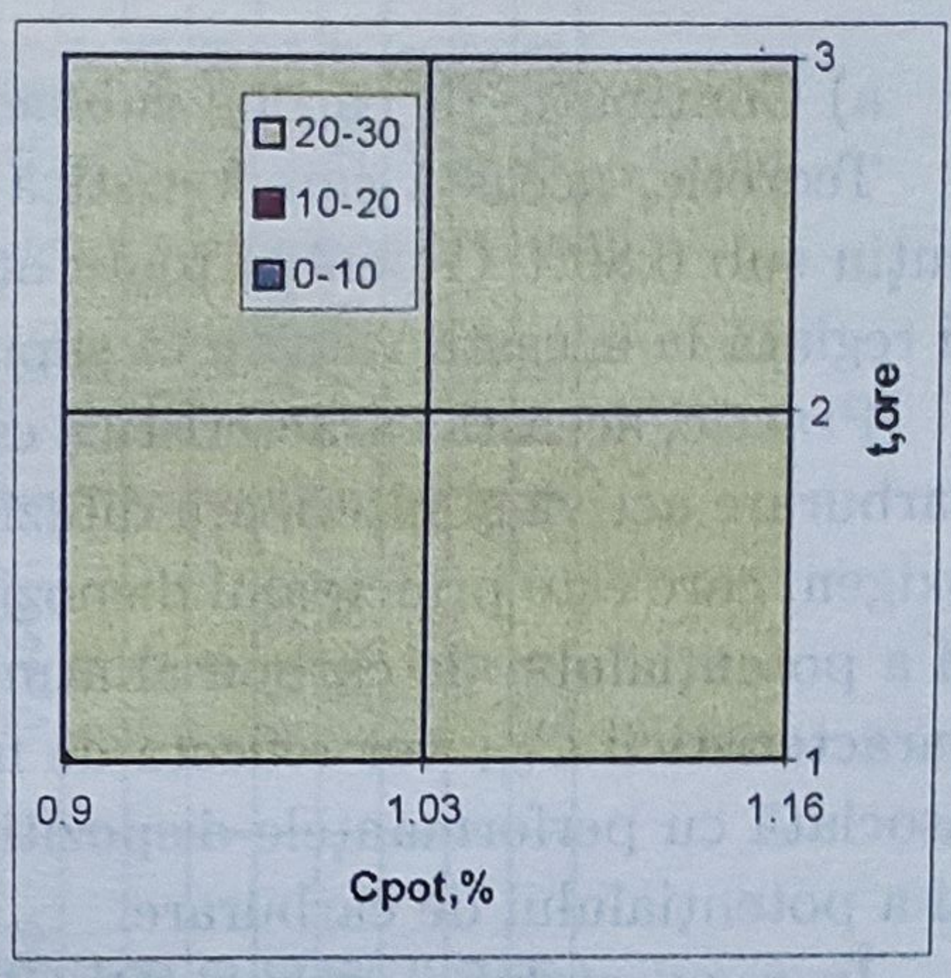
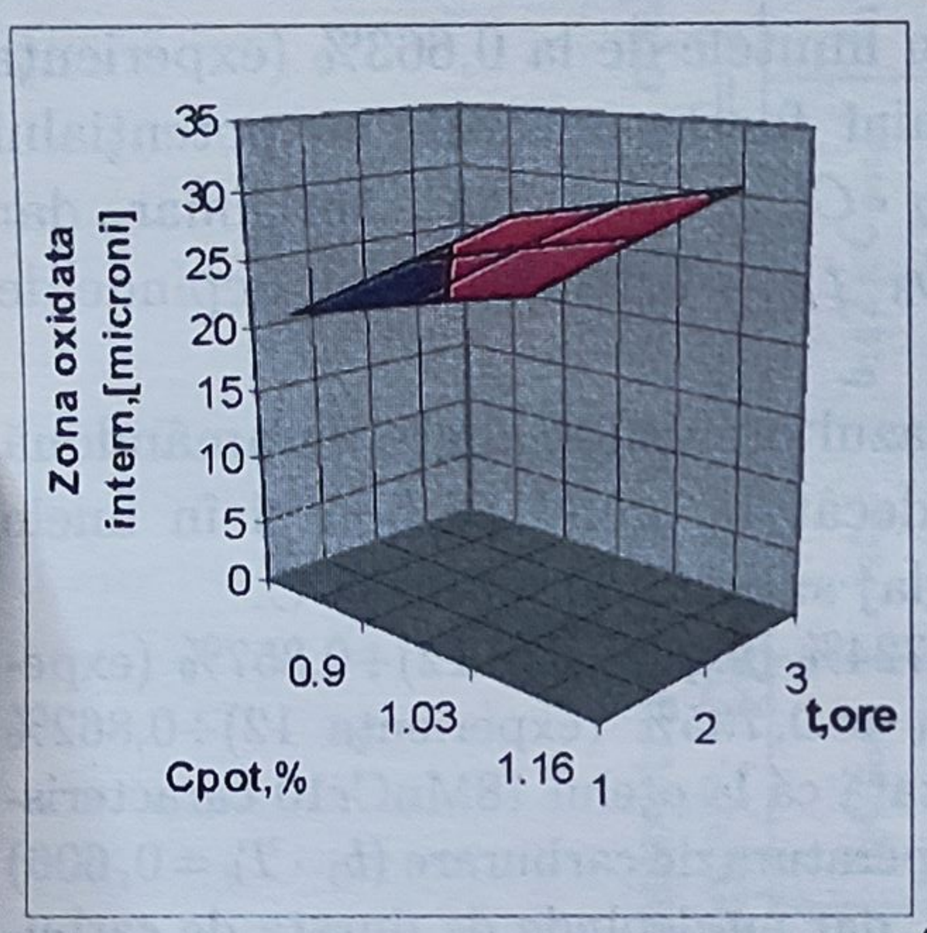


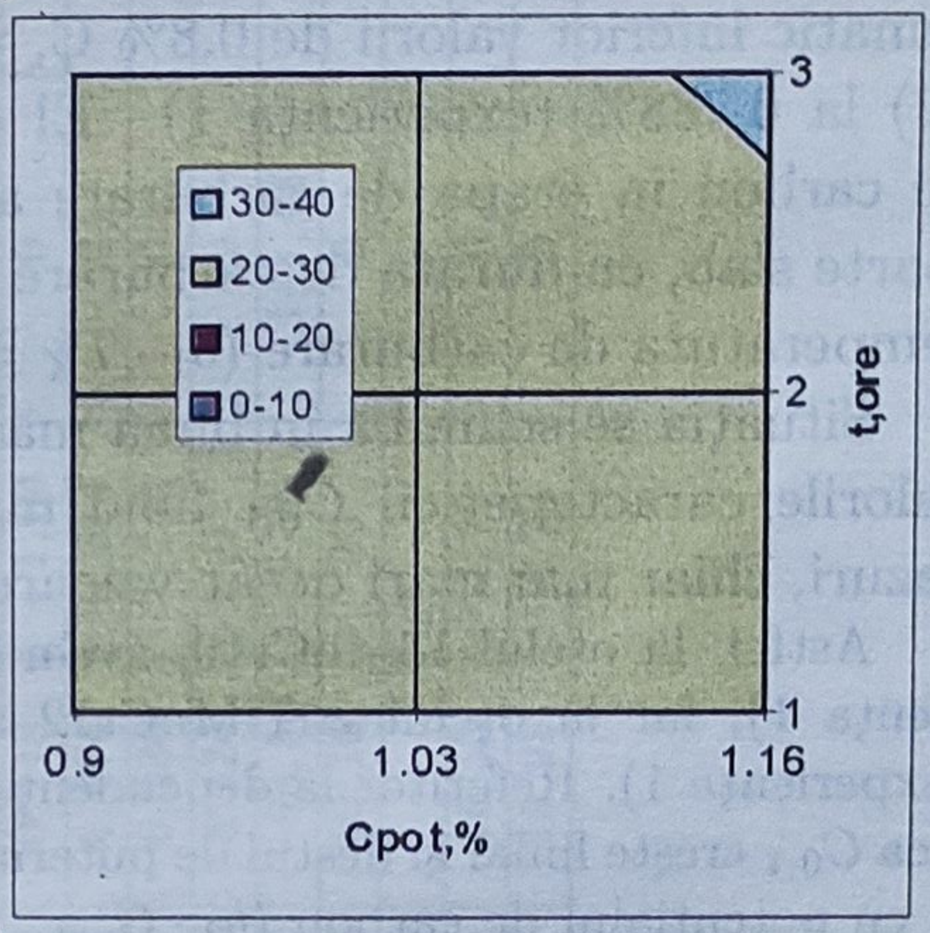
Figura 87. Suprafețele de răspuns ale modelelor matematice care descriu dependențele adâncimii de oxidare internă (stânga) și zone de izoproprietate (dreapta) în cazul oțelului 18MnCr10



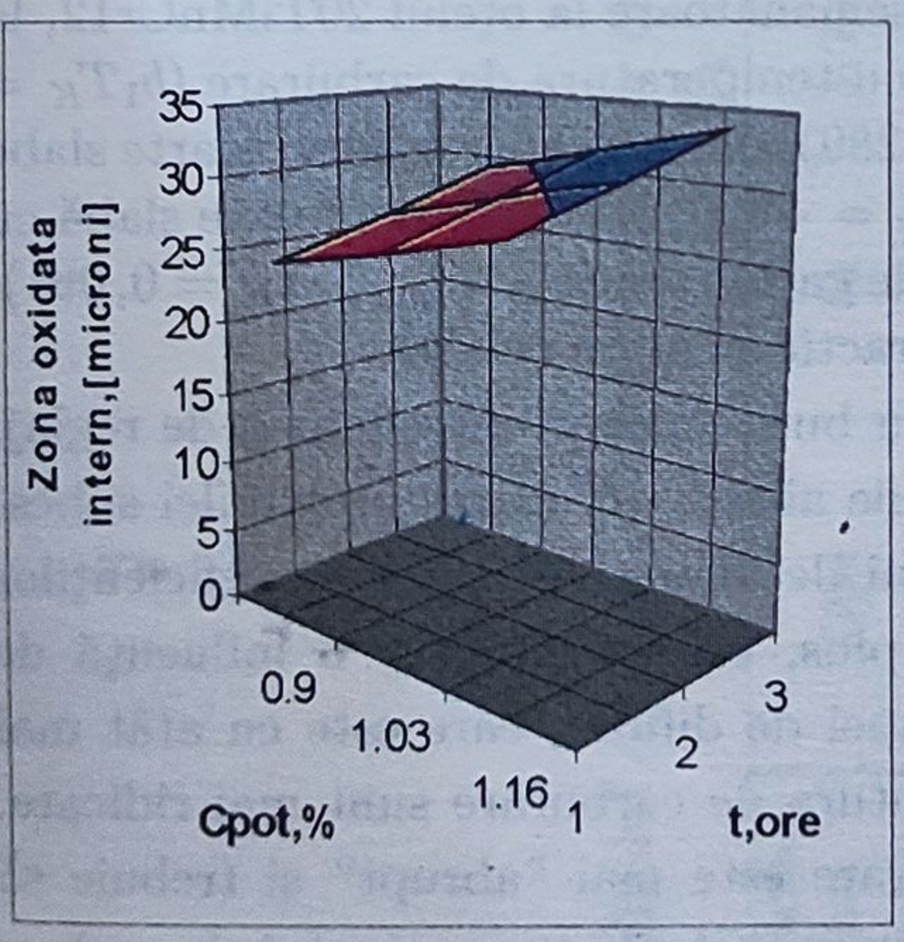


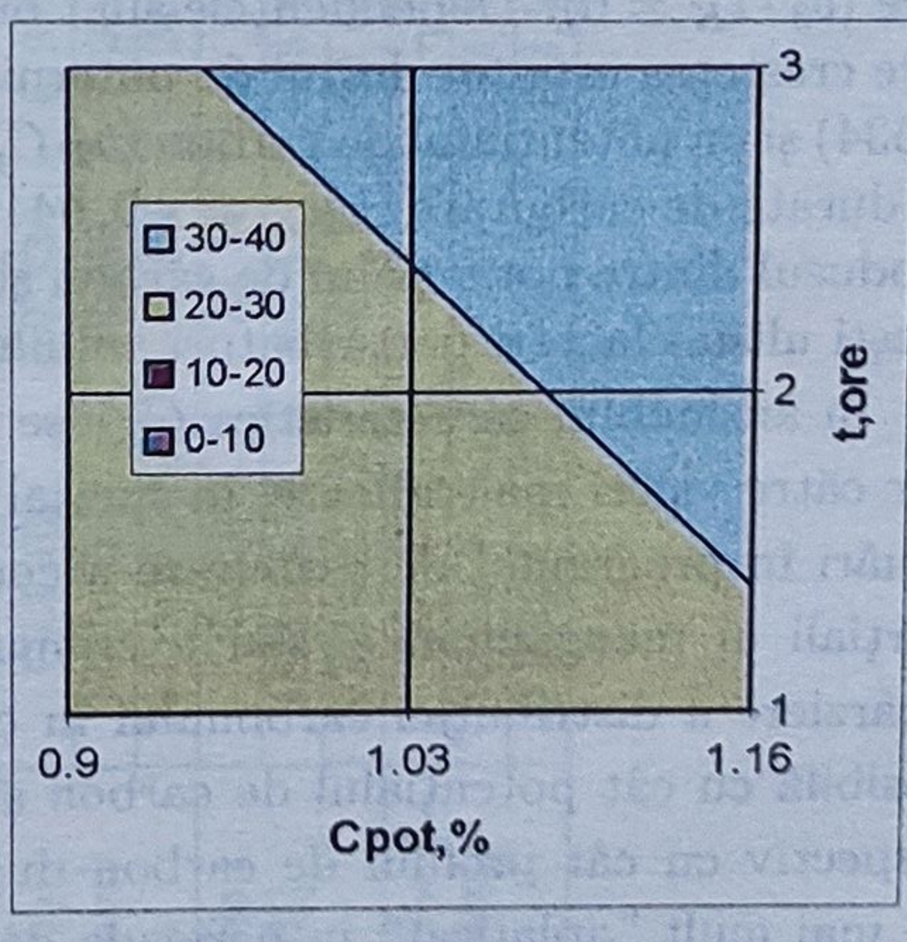
T=880°C





T=905°C





T=930°C

Figura 88. Suprafețele de răspuns ale modelelor matematice care descriu dependențele adâncimii de oxidare internă (stânga) şi zone de izoproprietate (dreapta) de oxidare internă în cazul oțelului 20TiMnCr12

a) Conţinutul de carbon subfacial ($C_{0,1}$)

Teoretic, această caracteristică ar trebui să fie constantă şi stabilizată cu puţin sub 0,80% C pentru toate oţelurile cercetate, deoarece este programată şi reglată la această valoare în suprafaţă în cursul etapei de difuzie.

Practic, această caracteristică este influenţată de acurateţea programului de carburare activă şi ulterioară difuzie şi de gradul de precizie şi starea sondei de oxigen, care este principalul dispozitiv de măsurare şi "pilotare" a temperaturii şi a potenţialului de carbon al atmosferei. Altfel spus, ecuaţiile de regresie ale caracteristicii $C_{0,1}$ vor reflecta de fapt performanţa programului de carburare, asociată cu performanţele dispozitivelor de măsurare şi reglare a temperaturii şi a potenţialului de carburare.

În cazul oţelului carbon (OLC10), conţinutul de carbon subfacial este sistematic inferior valorii de 0,8% C, variind în limitele de la 0,663% (experienţa 12) la 0,788% (experienţa 1). El creşte liniar foarte puternic cu potenţialul de carbon în etapa de carburare activă ($b_2 \cdot C_{pot_K} = 0,358$), tot liniar, dar foarte slab, cu durata de carburare activă ($b_3 \cdot t_K = 0,025$), dar nu depinde de temperatura de carburare ($b_1 \cdot T_K = 0$).

Situaţia se schimbă în bună măsură în cazul oţelurilor aliate, la amândouă valorile caracteristicii $C_{0,1}$ fiind mai mari decât la oţelul carbon şi în unele cazuri, chiar mai mari decât valoarea de reglaj superficial de 0,8% C.

Astfel, la oţelul 18MnCr10, avem $C_{0,1} = 0,724\%$ (experienţa 12)÷0,857% (experienţa 1), iar la oţelul 20TiMnCr12 avem $C_{0,1} = 0,735\%$ (experienţa 12)÷0,862% (experienţa 1). Referitor la dependenţe, se constată că la oţelul 18MnCr10 caracteristica $C_{0,1}$ creşte liniar şi destul de puternic cu temperatura de carburare ($b_1 \cdot T_k = 0,606$) şi cu potenţialul de carbon ($b_2 \cdot C_{pot_K} = 0,404$), dar nu depinde de durata de carburare ($b_3 \cdot t_K = 0$). Dependenţele sunt oarecum asemănătoare la oţelul 20TiMnCr12, la care creşterea este tot destul de puternic liniară cu temperatura de carburare ($b_1 T_K = 0,534$) şi cu potenţialul de carbon ($b_2 \cdot C_{pot_K} = 0,289$), dar mai apar scăderi foarte slabe cu durata de carburare ($b_3 t_K = -0,044$ şi $b_{33} \cdot t_K^2 = -0,012$) şi creştere foarte slabă cu produsul dintre potenţialul de carbon şi durata de carburare ($b_{23} \cdot C_{pot_K} \cdot t_K = 0,091$), aceşti ultimi factori perturbatori anihilindu-se practic unul pe celălalt.

În ansamblu, caracteristica $C_{0,1}$ se apropie în bună măsură de valoarea de reglaj, dar către valori mai ridicate, în special la oţelurile aliate, din cauza probabilei subestimări în programul de carburare a coeficientului de aliere, respectiv a coeficienţilor parţiali ai manganului şi/sau a cromului. În plus, este posibilă şi o influenţă de întârziere a distribuţiei carbonului în cursul etapei de difuzie, care este cu atât mai posibilă cu cât potenţialul de carbon şi temperatura de carburare sunt mai ridicate, respectiv cu cât profilul de carbon după carburare este mai "abrupt" şi trebuie să fie mai mult "aplatisat" în perioada de difuzie, în cursul căreia conţinutul de carbon superficial trebuie coborât de la C_{pot_K} (0,90; 1,03; 1,16%C) la $C_{pot_D} = 0,8\%$C.

Tabelul 31

Calculul detaliat al caracteristicilor chimico-structurale ale straturilor oţelurilor cercetate în cazul particular $T_K = 905°C;\ C_{pot_K} = 1,03\%\ C;\ t_K = 2\ h$

Caracteristica de strat	Oţel	b_0	$b_1 T_K$	$b_2 C_{pot_K}$	$b_3 t_K$	$b_{12} T_K C_{pot_K}$	$b_{13} T_K t_K$	$b_{23} C_{pot_K} t_K$	$b_{33} t_K^2$	$Y_{i_{calculat}}$
$C_{0,1}$ [%C]	OLC10	0,3566	0	0,358	0,025	0	0	0	0	0,739
	18MnCr10	−0,2115	0,606	0,404	0	0	0	0	0	0,798
	20TiMnCr12	−0,047	0,534	0,298	−0,044	0	0	0,091	−0,012	0,820
δ_{ef} [mm]	OLC10	−0,734	0,905	0,118	−1,64	0	1,63	0,356	0	0,635
	18MnCr10	−5,49	5,249	0,674	0,614	0	0	0	0	1,047
	20TiMnCr12	−5,68	5,249	0,536	1,244	0	0	0	−0,304	1,045
$AR_{0,1}$ [%]	OLC10	−75,34	80,55	6,124	0	0	0	0	0	11,33
	18MnCr10	66,55	−95,93	−98,56	16,76	144,48	0	−12,75	−2,00	18,55
	20TiMnCr12	−82,1	50,68	50,16	20	0	0	−14,33	−2,84	21,57
δ_{Oz} [mm]	OLC10	–	–	–	–	–	–	–	–	≤ 10
	18MnCr10	−110	113,12	16,53	4,72	0	0	0	0	24,37
	20TiMnCr12	−97,1	102,26	16,93	4,25	0	0	0	0	26,34

b) Adâncimea de cementare efectivă (δ_{ef})

Din ecuaţiile codificate (207) ÷ (209) se constată că la toate cele trei oţeluri coeficienţii variabilelor $X_1(T_K)$, $X_2(C_{pot_K})$ şi $X_3(t_K)$ sunt pozitivi, respectiv că $Y_2(\delta_{ef})$ creşte cu creşterea acestor variabile. Dar aceste variabile de gradul I sunt singurele semnificative numai în cazul oţelului 18MnCr10, respectiv în ecuaţia (208). În cazul oţelului OLC10 apar ca semnificative -cu cei mai mici coeficienţi pozitivi- şi produsele X_1X_3 şi X_2X_3 (ecuaţia (207)), iar în cazul oţelului 20TiMnCr12 apare ca semnificativ -cu coeficient negativ de valoare mică- şi un termen de gradul II, respectiv în X_3^2 (ecuaţia (209)).

Ca urmare, ecuaţiile decodificate ((210), (211), (212)) conţin numai termeni pozitivi de gradul I numai la oţelul 18MnCr10, pe când la oţelul 20TiMnCr12 apare un termen negativ de gradul II ($-0,076t_K^2$), iar la oţelul OLC10 apare un termen de gradul I în t_K cu coeficient negativ ($-0,8205t_K$), dar şi doi termeni sub formă de produs, care conţin variabila t_K (respectiv $0,0009T_K \cdot t_K$ şi $0,173C_{pot_K} \cdot t_K$). O analiză mai detaliată arată că termenii negativi care conţin variabila t_K sau t_K^2 au numai semnificaţii statistice (ca şi termenii liberi, toţi negativi în ecuaţiile (210), (211) şi (212)), deoarece sunt cu mult inferiori -ca mărime absolută- termenilor pozitivi. Astfel, dacă în ecuaţia (210) se ia valoarea maximă $t_K = 3$ h şi valorile minime $T_K = 880°C$ şi $C_{pot_K} = 0,9$, se constată că termenul $-0,8205t_K = -2,4615$ este, totuşi, mai mic decât suma termenilor $0,0009T_K \cdot t_K = 2,376$ şi $0,173C_{pot_K} \cdot t_K = 0,467$ ($|-2,4615| < 2,843$), iar dacă în ecuaţia (212) se ia $t_K = 3$ h, se constată că termenul $0,622 \cdot t_K = 1,866$ este mai mare decât termenul $-0,076 \cdot t_K^2 = -0,684$. Acest exemplu semnificativ arată că -în ansamblul statistic- durata de carburare activă t_K are o influenţă globală pozitivă asupra adâncimii de cementare efective.

Faptul că toate cele trei variabile independente (T_K, C_{pot_K} şi t_K) au o influenţă pozitivă asupra adâncimii de cementare rezultă şi din ecuaţia de evaluare a acestei adâncimi propusă de Hirschheimer [28], respectiv:

$$x = \frac{0,79\sqrt{D \cdot t}}{0,24 + \theta} - 0,7\frac{D}{\beta}, \tag{223}$$

în care: x - adâncimea [cm]; t - timpul [s]; D - coeficientul de difuzie al carbonului în austenită [cm^2/s]; β - coeficientul de transfer de masă superficial [cm/s]; $\theta = \dfrac{C_{(x,t)} - C_0}{C_s - C_0}$, cu $C_{(x,t)}$ conţinutul de carbon la distanţa x de la suprafaţă, după timpul t; C_0 - conţinutul de carbon din miezul necementat, C_S - conţinutul de carbon la suprafaţă, după cementare.

Pentru coeficientul de difuzie (D), Hirschheimer utilizează relaţia

$$D = 0,2\exp\left(-\frac{16608}{T_K}\right), \tag{224}$$

iar pentru coeficientul de transfer de carbon superficial, utilizează valorile limită $\beta = 1,25 \cdot 10^{-5}$ [cm/s] pentru atmosferele din endogaz cu adaose de metan şi $\beta = 2,50 \cdot 10^{-5}$ [cm/s] pentru atmosferele obţinute prin instilarea de hidrocarburi lichide. În cazul experienţelor efectuate în prezenta lucrare, adoptând valorile medii $\bar{D} \simeq 1,6 \cdot 10^{-7}$ [cm^2/s] şi $\bar{\beta} \simeq 2,4 \cdot 10^{-5}$ [cm/s], termenul de adâncime "fictivă" $-0,7D/\beta = -0,0046$ cm $\simeq -0,05$ mm şi poate fi neglijat în evaluarea unor straturi cu adâncimea efectivă cuprinsă în intervalul $\delta_{ef} \simeq 0,5 \div 1,5$ mm. Ca urmare, pentru a discuta influenţa variabilelor T_K, C_{pot_K} şi t_K asupra adâncimii de cementare efectivă, vom utiliza relaţia (223) în forma simplificată şi adaptată:

$$\delta_{ef} = \frac{0,79\sqrt{D \cdot t_{sing}}}{0,24 + \theta_{ef}}. \tag{225}$$

Criteriul $\theta_{ef} = \dfrac{C_{ef} - C_0}{C_{pot_K} - C_0}$, relaţie în care C_{ef} şi C_0 au valorile din tabelul de mai jos, utilizate în programul subprocesului de carburare din dotarea instalaţiei de cementare:

Oţel	OLC10	18MnCr10 şi 20TiMnCr12
C_0	0,10	0,20
C_{ef}	0,52	0,28

Admiţând că subprocesul de carburare s-ar fi efectuat cu varianta ciclu singular, în care $t_{sing} = t_K + t_D = 1,5t_K$ şi introducând în relaţia (225) valorile utilizate în experienţele efectuate ($T_K = 880; 905$ şi 930°C; $C_{pot_K} = 0,90; 1,30$ şi 1,16%C şi $t_K = 1,2$ şi 3 ore) se obţine dependenţa adâncimii de cementare de aceste variabile, prezentate în figura 89 pentru oţelurile OLC10 şi 18MnCr10.

Din această reprezentare grafică rezultă în mod evident că adâncimea de cementare efectivă creşte cu creşterea fiecăreia dintre variabilele independente (T_K, C_{pot_K} şi t_K), aşa cum rezultă şi din modelul matematic dedus experimental în prezenta lucrare.

Această concluzie este susţinută şi de amplasarea în figura 89 a rezultatelor experimentale. Acestea sunt situate, sistematic, la valori mai mari decât cele calculate, deoarece sunt obţinute prin procedeul de carburare în două trepte. Coeficienţii de eficienţă ai acestui procedeu în raport cu cel singular (la aceeaşi durată de desfăşurare) este cuprins între 1,15÷1,35.

d) Proporţia de austenită reziduală subfacială ($AR_{0,1}$)

În toate ecuaţiile de regresie codificate ((213), (214), (215)) proporţia de austenită reziduală subfacială depinde liniar şi semnificativ de variabilele $X_1(T_K)$ şi $X_2(C_{pot_K})$, influenţă justificată prin faptul că ambele variabile contribuie la creşterea conţinutului de carbon al austenitei subfaciale şi în consecinţă, la

scăderea punctului M_s, deci la creşterea proporţiei de austenită reziduală, conform relaţiei Koistinen-Marburger (relaţia 157).

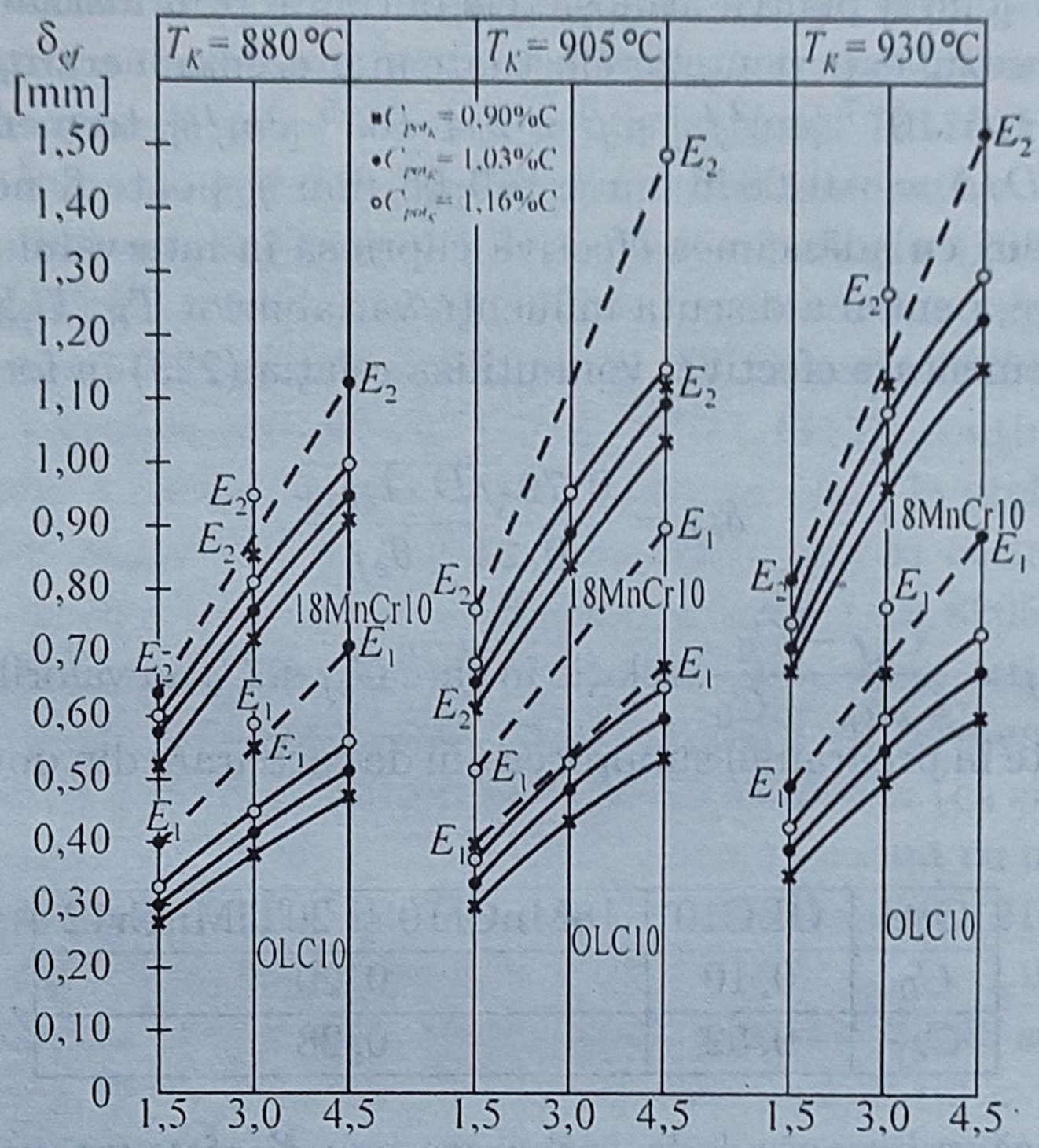


Figura 89. Variaţia adâncimii efective de cementare (δ_{ef}) cu durata de carburare singulară "virtuală" la diferite valori ale temperaturii de carburare (T_K) şi ale potenţialului de carbon din etapa de carburare activă (C_{pot_K}) Curbe pline: valori calculate cu relaţia Hirschheimer; Puncte izolate (unite prin drepte punctate): valori experimentale la oţelurile OLC10 (E_1) şi 18MnCr10 (E_2), după carburarea în două trepte

În modelul matematic al oţelului OLC10 apar numai termenii pozitivi de gradul I în X_1 şi X_2, respectiv numai termenii de gradul I în T_K şi C_{pot_K} în modelul decodificat (relaţia 216). La oţelurile aliate, în afară de aceşti termeni mai apar şi alţi termeni "parazitari", precum produsele X_1X_2 (cu coeficient pozitiv) şi X_2X_3 şi termenul în X_3^2 (ambii cu coeficienţi negativi) la oţelul 18MnCrNi13 şi termenii în X_2X_3 şi X_3^2 (ambii cu coeficienţi negativi) la oţelul 20TiMnCr12. Observăm însă că aceşti termeni au valori absolute scăzute în raport cu cei care conţin numai variabilele X_1 şi X_2 şi au un rol de "asanare statistică" a valorii proporţiei de austenită reziduală, ca şi în cazul ecuaţiilor modelelor matematice ale conţinutului de carbon subfacial ($C_{0,1}$).

Observaţia de mai sus a fost verificată prin analizarea dependenţei proporţiei de austenită reziduală subfacială de conţinutul de carbon subfacial (ambele determinate la aceeaşi adâncime de cementare de 0,1 mm). Dependenţa $AR_{0,1} = f(C_{0,1})$ este dată grafic în figura 90.

Curbele pline din figura 90 sunt trasate pe baza datelor experimentale pentru toate cele trei oţeluri şi au un aspect care denotă o dependenţă exponenţială a proporţiei de austenită reziduală de conţinutul în carbon, asemănătoare aceleia care rezultă din forma relaţiei Koistinen-Marburger:

$$AR = 100 \exp[0,011(M_s - 20)] \tag{226}$$

în care punctul M_s este dependent de compoziţia chimică a oţelului, respectiv de conţinuturile de elemente şi cel mai puternic, de conţinutul de carbon al austenitei în momentul răcirii de la temperatura de călire.

Pentru a verifica măsura în care rezultatele experimentale respectă similitudinea cu relaţia Koistinen-Marburger este necesară utilizarea unei relaţii pentru determinarea punctului M_s în funcţie de compoziţia oţelului, în care conţinuturile de elemente permanent însoţitoare şi de aliere sunt menţinute constante, iar conţinutul de carbon este variabil ($C_{0,1}$).

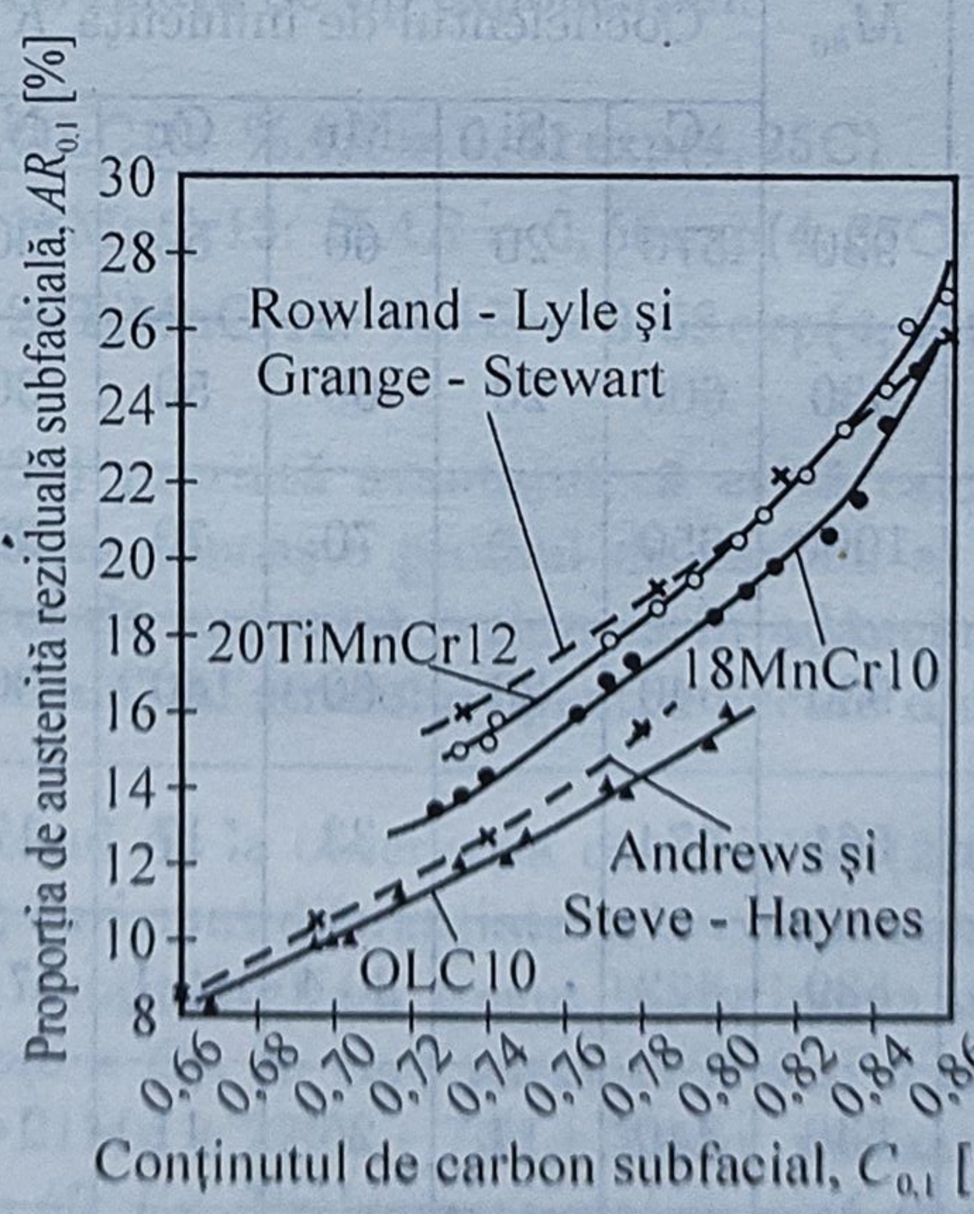


Figura 90. Dependenţa proporţiei de austenită reziduală subfacială de conţinutul de carbon subfacial

———— Curbe experimentale la cele trei oţeluri cercetate

– – – – – Curbe calculate pe baza relaţiilor menţionate

În literatura de specialitate există numeroase relaţii pentru calculul punctului M_s, cele mai multe fiind lineare de ordinul I, respectiv având forma

$$M_s = M_{s_0} - \sum K_E \cdot c_E \quad [^\circ C] \text{ sau } [^\circ F] \tag{227}$$

cu K_E coeficienţi de influenţă (tabelul 32) şi c_E concentraţia procentuală masică a elementelor.

În afară de relaţiile lineare din tabelul 32 se cunosc şi relaţii mai complicate, cu interacţiuni, precum relaţia Carapella [1944]:

$$\begin{aligned} M_s \;=\; & 925 \times (1 - 0,62\mathrm{C})(1 - 0,033\mathrm{Si})(1 - 0,092\mathrm{Mn})(1 - 0,045\mathrm{Ni}) \\ & \cdot(1-0,070\mathrm{Cr})(1-0,029\mathrm{Mo})(1-0,018\mathrm{W})(1+0,12\mathrm{Co}), \quad [^\circ \mathrm{F}] \end{aligned} \tag{228}$$

sau relaţia neliniară Andrews [1965]:

$$\begin{aligned} M_s \;=\; & 512 - 453\mathrm{C} + 15\mathrm{Cr} - 16,9\mathrm{Ni} - 9,5\mathrm{Mo} + 217\mathrm{C}^2 - \\ & -71,5\mathrm{C} \cdot \mathrm{Mn} - 67,6\mathrm{C} \cdot \mathrm{Cr}, \quad [^\circ \mathrm{C}]. \end{aligned} \tag{229}$$

Tabelul 32

Relaţii pentru calculul punctului M_s

Nr.	Sursa şi anul *	M_{s_0}	Coeficientul de influenţă K_E al elementului							
			C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	W
1	Payson-Savage (1944)	930	570	20	60	50	30	20	-	20
2	Rowland-Lyle (1946)	930	600	20	60	50	30	20	-	20
3	Grange-Stewart (1946)	1000	650	-	70	70	35	50	-	-
4	Nehrenberg (1946)	930	540	20	60	40	30	20	-	-
5	Steven-Haynes (1956)	561	474	-	33	17	17	21	-	-
6	Andrews (1965)	539	423	-	30,4	12,1	17,7	7,5	-	-
7	Brandis (1975)	548	440	14	26	11	14	9	2	-
8	Metals Handbook (1979)	521	353	22,5	24,3	17,7	27,4	25,8	-	-
*Relaţiile $(1 \div 4)$ dau punctul M_s în $[^\circ F]$, iar relaţiile $(5 \div 8)$ în $[^\circ C]$										

Relaţiile din tabelul 32 au fost aplicate oţelurilor cercetate, în ale căror compoziţii chimice s-au menţinut constante conţinuturile elementelor Si, Mn şi Cr şi s-au obţinut în acest fel relaţii liniare simple de tipul $M_s = M'_{s0} - K_C$ %C. Introducând în aceste relaţii valori ale conţinutului de carbon în limitele celor experimentale pentru $C_{0,1}$ (respectiv $0,66 \div 0,79$ pentru OLC10 şi $0,72 \div 0,86$ pentru oţelurile 18MnCr10 şi 20TiMnCr12) şi aplicând relaţia Koistinen-Marburger s-au obţinut valori calculate pentru procentele de austeni-tă reziduală, care s-au comparat cu cele determinate experimental. Valorile calculate cele mai apropiate de cele experimentale s-au obţinut cu relaţiile Andrews şi Steven-Hayes în cazul oţelului OLC10 şi cu relaţiile Rowland-Lyle şi Grange-Stewart pentru oţelulurile aliate. Dependenţa acestor valori de conţinutul de carbon este tot exponenţială, aşa cum rezultă din curbele trasate punctat peste curbele pline -experimentale- din figura 90 pentru oţelurile OLC10 şi 20TiMnCr12.

Celelalte relaţii din tabelul 32 conduc la rezultate mai mult sau mai puţin sub- sau supraevaluate în raport cu cele experimentale.

Având în vedere rezultatele astfel obţinute, s-a trecut la deducerea unor relaţii individuale pentru dependenţa $\%AR = f(\%C)$, aplicabile indiferent de adâncimea de cementare. Prelucrarea matematică a rezultatelor experimentale a condus la următoarele relaţii de tip exponenţial:

$$\text{OLC10: } \%AR = 0,51 \exp(4,25\text{C}) \tag{230}$$

$$\text{18MnCr13: } \%AR = 0,56 \exp(4,37\text{C}) \tag{231}$$

$$\text{20TiMnCr12: } \%AR = 0,58 \exp(4,43\text{C}) \tag{232}$$

Relaţiile $(230 \div 232)$ prezintă avantajul că evită calculul intermediar al punctului M_s şi, dacă se cunoaşte profilul de carbon al stratului, se poate calcula direct procentul de austenită reziduală în adâncimea stratului ("profilul de austenită reziduală" al stratului) pentru fiecare dintre cele trei oţeluri cercetate.

În continuare, plecând de la observaţia că relaţiile $(230 \div 232)$ au aceeaşi formă şi că cele trei oţeluri sunt diferenţiate prin conţinuturile de elemente (de aliere sau permanent însoţitoare) s-a trecut la obţinerea unei relaţii generale de forma $AR = a \exp(b \times C)$, în care parametrii a şi b să fie dependenţi de factorul de aliere $S = 21\text{Mn} + 22\text{Cr} + 7\text{Ni} + 33\text{Mo}$, utilizat şi la determinarea conţinutului de carbon efectiv. Prelucrarea matematică efectuată în acest scop a condus la următoarele relaţii exponenţiale:

$$a = 0,48e^{0,0035 \cdot S} \tag{233}$$

$$b = 4,1e^{0,0015 \cdot S}, \tag{234}$$

care permit ca relaţiile particulare (230, 231, 232) să poată fi înlocuite prin relaţia exponenţială generală "etajată",

$$\%AR = (0,48 \cdot e^{0,0035S}) \times e^{(4,1 \cdot e^{0,0015S}) \times C}, \tag{235}$$

aplicabilă oricărui oţel de compoziţie chimică dată (S cunoscut).

7.2 Modelul matematic al vitezei de cementare

Unul dintre avantajele procedeului de cementare prin instilarea şi pirogenarea de lichide organice este acela de reducere a duratei de carburare, bazată, la rândul ei, pe creşterea coeficientului de transfer superficial de carbon $\beta(K)$.

Pentru a evidenţia acest avantaj şi a deduce influenţa parametrilor de proces asupra duratei de cementare, s-a procedat la determinarea vitezei globale de cementare, definită prin raportul:

$$v_{cem} = \frac{\delta_{ef}}{t_{carb}} \tag{236}$$

în care $t_{carb} = t_K + t_D = 1,5t_K$ este durata totală de carburare.

Prelucrarea matematică a datelor experimentale din tabelul 33 a condus la următoarele *ecuaţii codificate*:

<u>OLC10</u>

$$v_{cem} = 0,208 + 0,024X_1 + 0,0235X_2 - 0,06X_3 + 0,02X_3^2 - 0,011X_2X_3 \tag{237}$$

<u>18MnCr10</u>

$$v_{cem} = 0,345 + 0,052X_1 + 0,030X_2 - 0,087X_3 + 0,032X_3^2 \tag{238}$$

<u>20TiMnCr12</u>

$$v_{cem} = 0,352 + 0,051X_1 + 0,023X_2 - 0,094X_3 \tag{239}$$

respectiv următoarele *ecuaţii decodificate*:

<u>OLC10</u>

$$\begin{aligned} v_{cem} = {} & -0,821 + 0,00096T_K + 0,35C_{pot_K} - 0,053t_K + \\ & + 0,02t_K^2 - 0,0846C_{pot_K} \cdot t_K \end{aligned} \tag{240}$$

<u>18MnCr10</u>

$$v_{cem} = -1,473 + 0,00208T_K + 0,231C_{pot_K} - 0,215t_K + 0,032t_K^2 \tag{241}$$

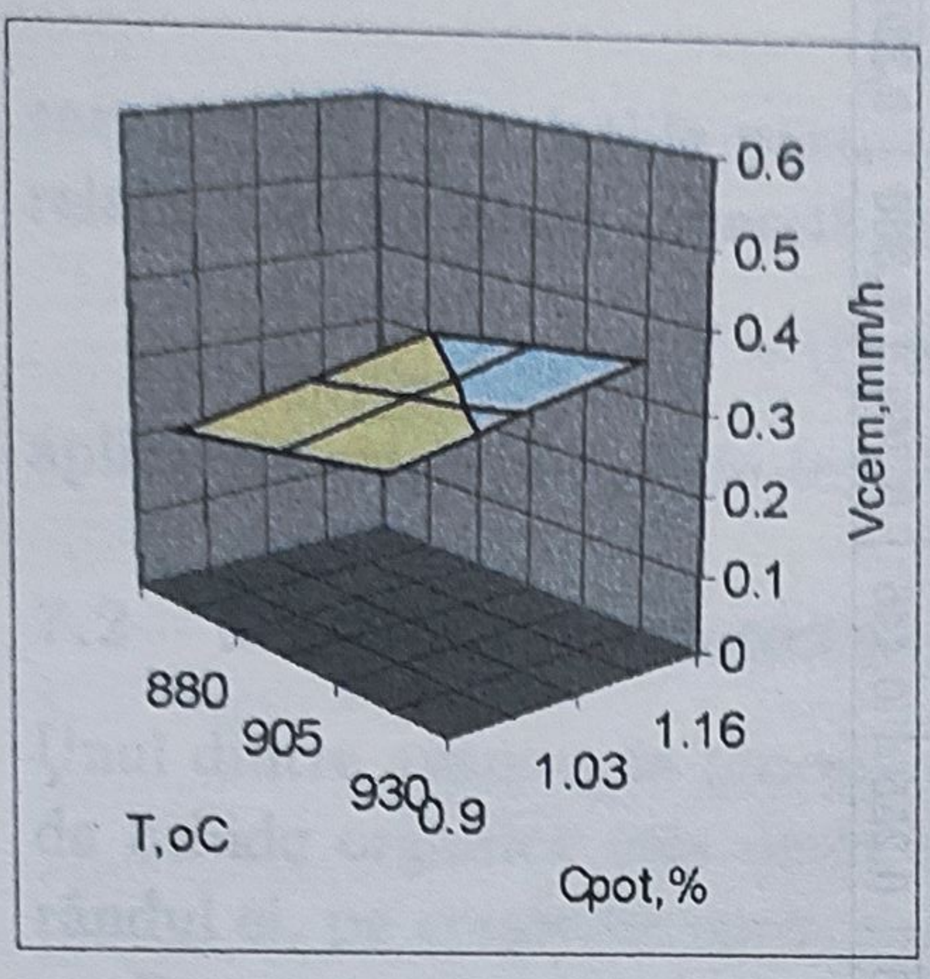
<u>20TiMnCr12</u>

$$v_{cem} = -1,492 + 0,00204T_K + 0,177C_{pot_K} - 0,094t_K. \tag{242}$$

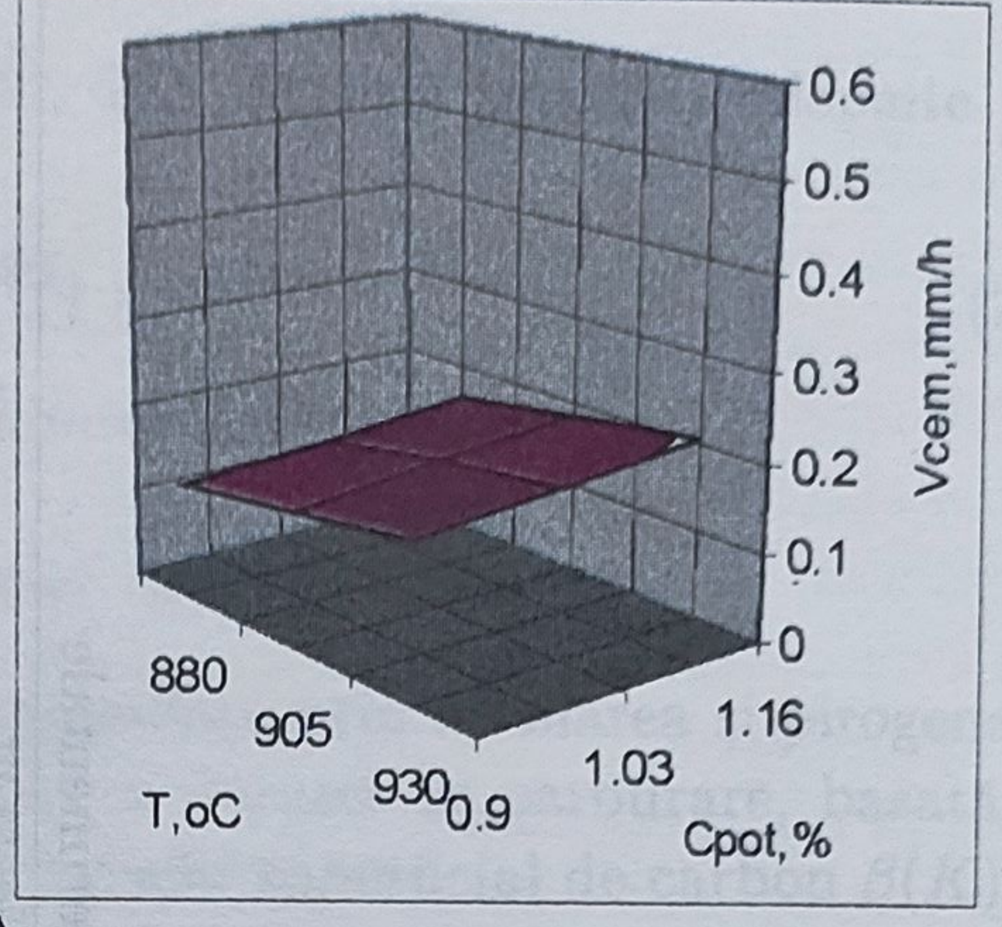
Tabelul 33

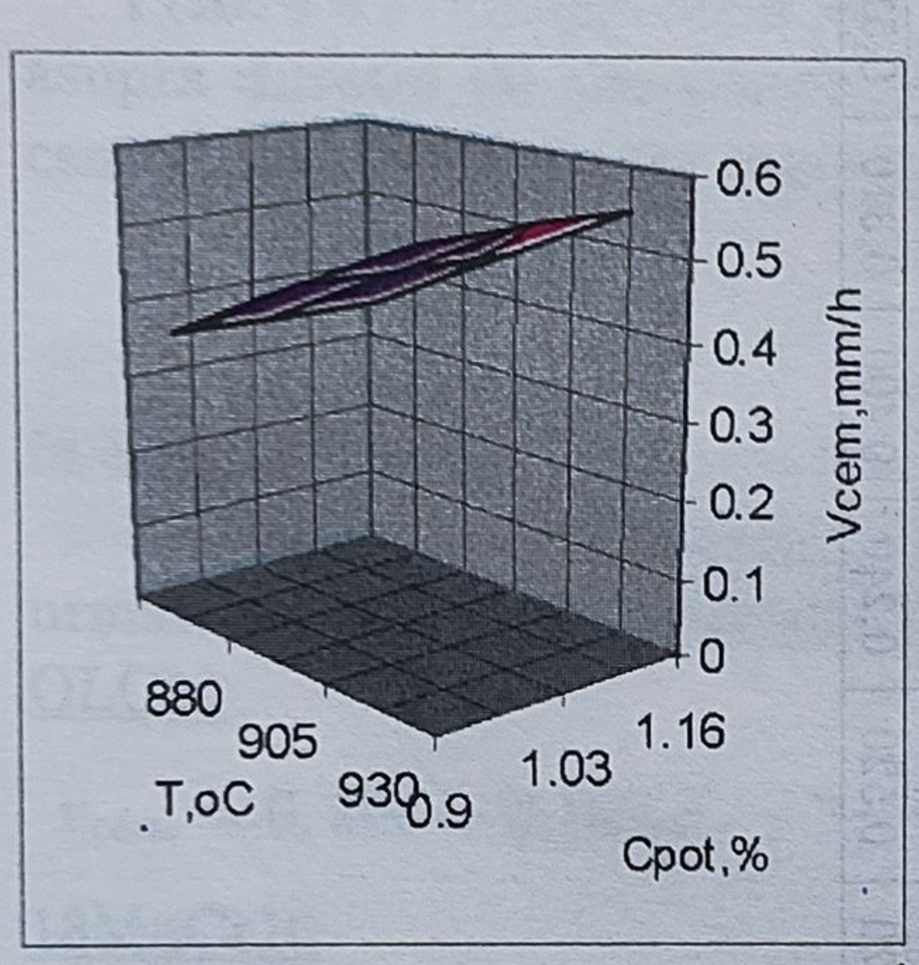
Vitezele globale de cementare calculate din datele experimentale

Marcă oţel	Viteza globală de cementare [mm/h] în experienţa nr.														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
OLC10	0,253	0,223	0,190	0,183	0,195	0,32	0,157	0,266	0,20	0,346	0,148	0,250	0,210	0,203	0,216
18MnCr10	0,416	0,370	0,316	0,280	0,330	0,546	0,250	0,400	0,326	0,500	0,255	0,410	0,366	0,340	0,330
20TiMnCr12	0,426	0,386	0,316	0,290	0,320	0,520	0,240	0,400	0,310	0,510	0,255	0,446	0,366	0,360	0,330

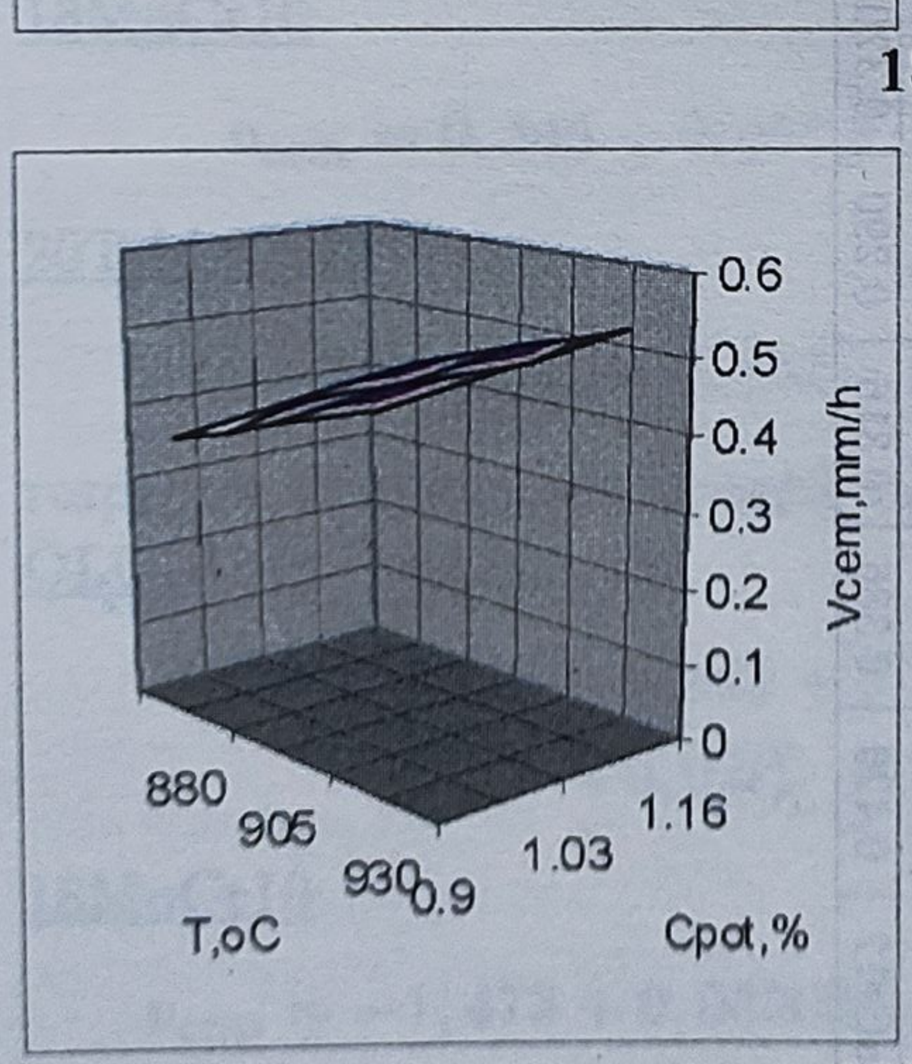


OLC10



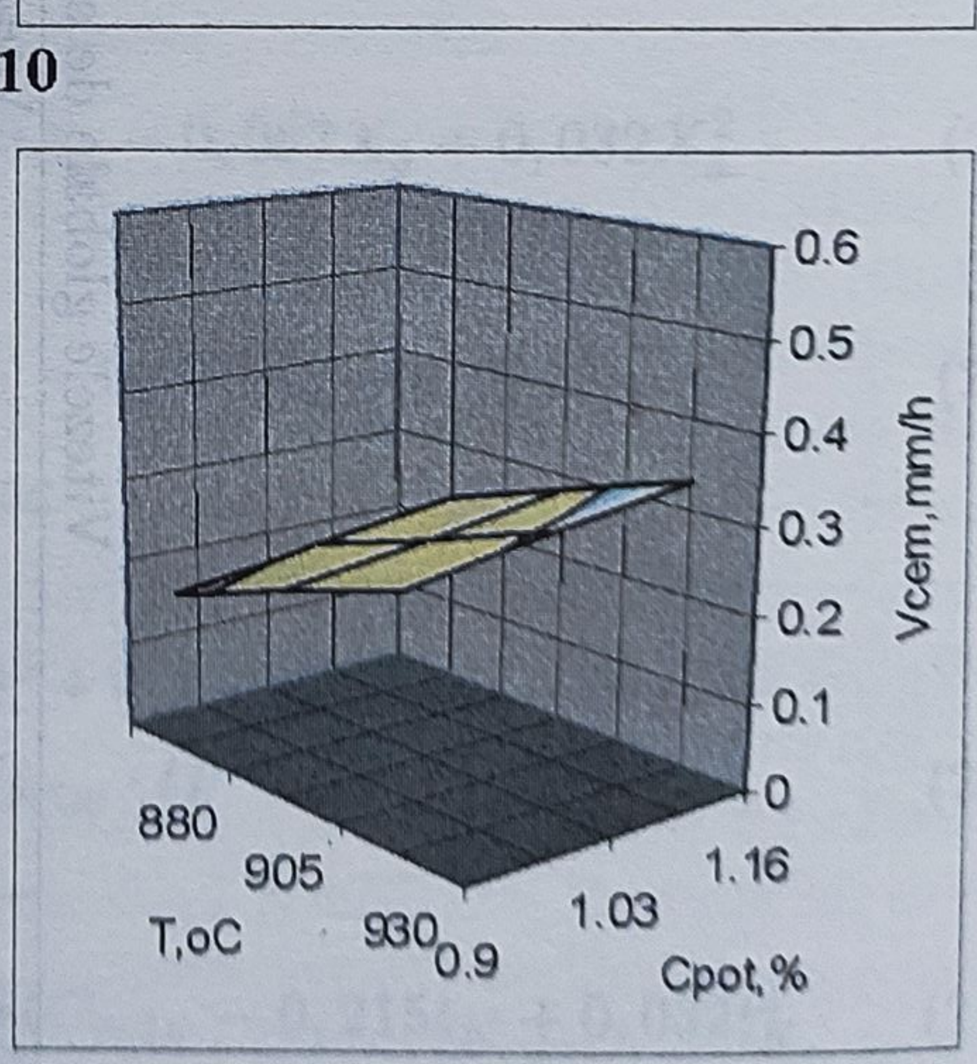


18MnCr10



20TiMnCr12

t_k=1 oră



t_k=3 ore

Figura 91. Dependența vitezei globale de cementare de parametrii tehnologici ai carburării

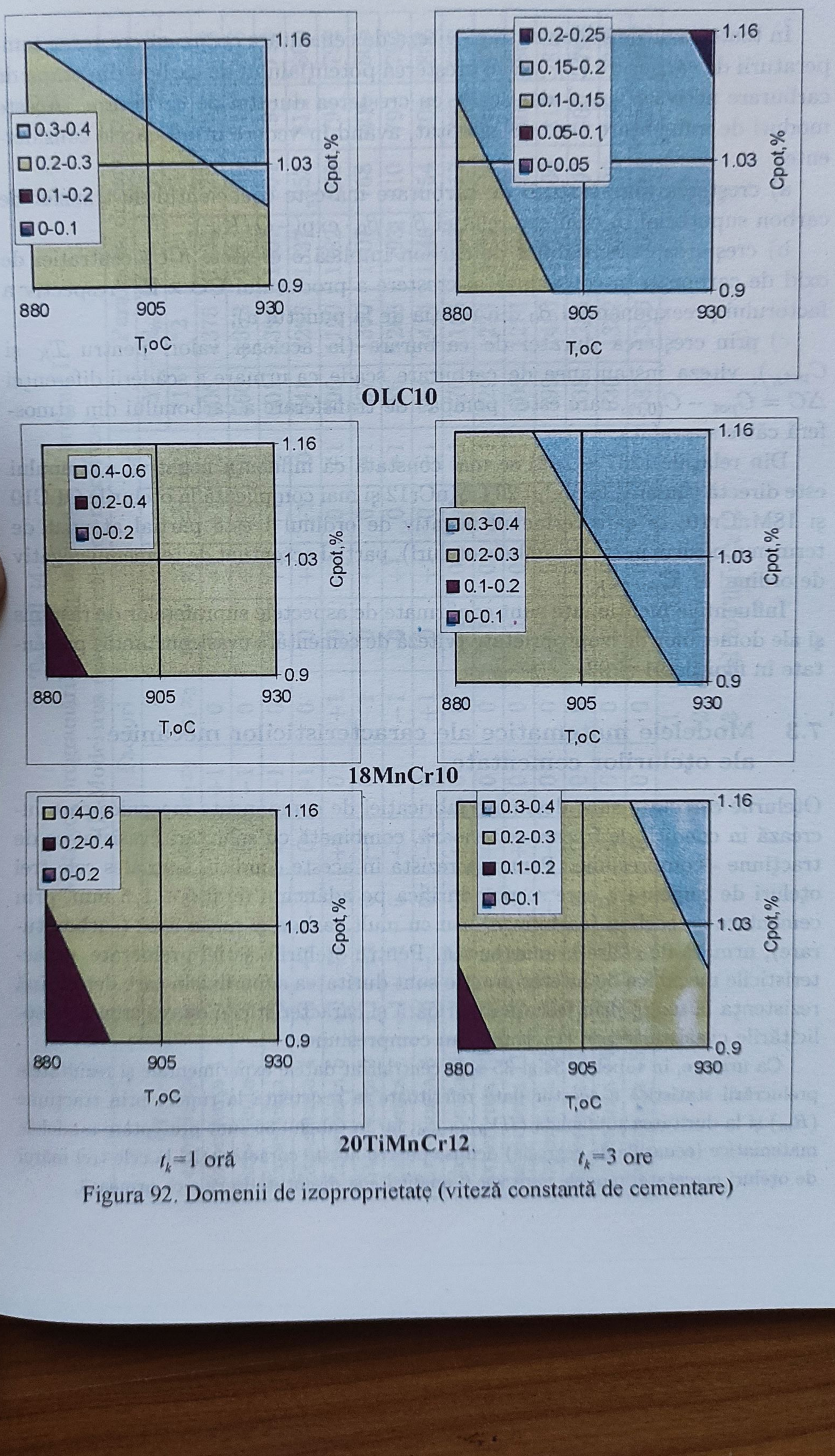


Figura 92. Domenii de izoproprietate (viteză constantă de cementare)

În toate cazurile se constată că viteza de cementare creşte cu creşterea temperaturii de carburare (T_K) şi cu creşterea potenţialului de carbon din etapa de carburare activă (C_{pot_K}) dar scade cu creşterea duratei de carburare. Aceste moduri de influenţare erau de aşteptat, având în vedere următoarele considerente:

a) creşterea temperaturii de carburare măreşte coeficientul de transfer de carbon superficial β, conform relaţiei $\beta = \beta_0 \cdot \exp(-Q/KT)$;

b) creşterea potenţialului de carbon implică o creştere a concentraţiei de oxid de carbon şi în consecinţă, o creştere a produsului $CO \times H_2$, respectiv a factorului preexponenţial β_0 din relaţia de la punctul a);

c) prin creşterea duratei de carburare (la aceleaşi valori pentru T_K şi C_{pot_K}), viteza instantanee de carburare scade ca urmare a scăderii diferenţei $\Delta C = C_{pot} - C_{(0,t)}$, care este "pompa" de transferare a carbonului din atmosferă către suprafaţă.

Din relaţiile $(237 \div 242)$ se mai constată că influenţa negativă a timpului este directă (liniară) la oţelul 20TiMnCr12 şi mai complicată la oţelurile OLC10 şi 18MnCr10, la care termenul negativ de ordinul I este parţial atenuat de termenul pozitiv în t_K^2 (la ambele oţeluri), parţial accentuat de termenul negativ de ordinul II, $C_{pot} \cdot t_K$.

Influenţele menţionate sunt confirmate de aspectele suprafeţelor de răspuns şi ale domeniilor de izoproprietate (viteză de cementare cvasiconstantă) prezentate în figurile 91 şi 92.

7.3 Modelele matematice ale caracteristicilor mecanice ale oţelurilor cementate

Oţelurile cercetate sunt destinate fabricaţiei de componente mecanice care lucrează în condiţii de frecare exterioară, combinată cu solicitări cvasistatice de tracţiune - compresiune. Pentru a rezista în aceste condiţii, s-au ales cele trei oţeluri de cementare care se pot durifica pe adâncimi de $0,5 \div 1,5$ mm, prin cementare cu carbon (carburare) sau cu mult carbon şi puţin azot (carbonitrurare), urmată de călire la martensită. Pentru oţelurile astfel prelucrate, caracteristicile mecanice de interes practic sunt duritatea superficială care determină rezistenţa la uzare prin frecare exterioară şi caracteristicile de rezistenţă la solicitările cvasistatice de tracţiune sau compresiune.

Ca urmare, în tabelele 34 şi 35 s-au centralizat datele experimentale şi rezultatele prelucrării statistice a acestor date referitoare la rezistenţa la rupere prin tracţiune (R_m) şi la duritatea subfacială $(HV_5)_{0,1\,mm}$, iar în tabelul 36 sunt prezentate modelele matematice (ecuaţiile de regresie) deduse pentru aceste caracteristici la cele trei mărci de oţeluri cercetate, modele care vor fi analizate şi discutate în cele ce urmează.

Tabelul 34

Matricea programării necompoziţionale de ordinul II

(B-Modelarea caracteristicilor mecanice)

Nr. experienţă	Factori										Parametri dependenţi					
											$Y_1 - R_m$, MPa			$Y_2 - HV5_{0,1\,mm}$		
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	x_1^2	x_2^2	x_2^3	*1	*2	*3	*1	*2	*3
Experienţa 1	+1	+1	+1	0	+1	0	0	+1	+1	0	606	1375	1424	820	788	784
Experienţa 2	+1	+1	−1	0	−1	0	0	+1	+1	0	560	1352	1414	768	811	806
Experienţa 3	+1	−1	+1	0	−1	0	0	+1	+1	0	601	1390	1401	804	798	794
Experienţa 4	+1	−1	−1	0	+1	0	0	+1	+1	0	541	1293	1337	752	812	809
Experienţa 5	+1	+1	0	+1	0	+1	0	+1	0	+1	796	1190	1382	800	797	792
Experienţa 6	+1	+1	0	−1	0	−1	0	+1	0	+1	567	1300	1407	768	808	805
Experienţa 7	+1	−1	0	+1	0	−1	0	+1	0	+1	586	1268	1293	810	797	794
Experienţa 8	+1	−1	0	−1	0	+1	0	+1	0	+1	554	1414	1446	754	808	805
Experienţa 9	+1	0	+1	+1	0	0	+1	0	+1	+1	670	1165	1337	817	787	783
Experienţa 10	+1	0	+1	−1	0	0	−1	0	+1	+1	529	1233	1421	820	788	786
Experienţa 11	+1	0	−1	+1	0	0	−1	0	+1	+1	605	1274	1304	776	807	804
Experienţa 12	+1	0	−1	−1	0	0	+1	0	+1	+1	599	1460	1471	690	818	814
Experienţa 13	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	538	1286	1353	794	806	798
Experienţa 14	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	630	1382	1458	788	797	792
Experienţa 15	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	583	1306	1396	786	800	788

*1 oţel OLC10

*2 oţel 18MnCr10

*3 oţel 20TiMnCr12

Tabelul 35

Rezultatele prelucrărilor statistice ale datelor experimentale conţinute în tabelul 34

*1		S_0^2	u_2	$t_{0,05;u_2}$	Δb_0	b_0	Δb_i	b_1	b_2	b_3	Δb_{ij}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
*2	*5	2116,33	2	2,131	56,59	**583,66**	34,65	30,87	12,62	**51**	49	−3,5	**49,25**	33,75
	*6	84			11,27	**786**	6,90	4,5	1,12	**21,37**	9,76	0	−6	**−22,25**
*3	*5	2565,33			62,3	**1324,6**	38,1	−18,5	−27	**−63,75**	53,95	−18,5	9	29,5
	*6	21			5,62	**801**	3,447	−1,37	**−10,87**	**−4,25**	4,88	−2,25	0	2,5
*4	*5	2780,3			64,86	**1402,6**	39,78	18,75	7,125	**−53,62**	56,17	−13,5	32	20,75
	*6	25,34			6,18	**792,6**	3,81	−1,87	**−10,75**	**−4,62**	5,348	−1,75	−0,5	1,75

*1		Δb_{ii}	b_{11}	b_{22}	b_{33}	u_1	S^2_{conc}	$F^{calculat}_{0,05;u_1;u_2}$	$F^{tabelat}_{0,05;u_1;u_2}$
*2	*5	56,3	9,17	−15,8	32,9	9	4832,66	2,28	19,39
	*6	11,21	3,63	−3,62	−6,62	9	1208,62	14,38	19,39
*3	*5	61,9	18,92	8,92	−50,58	10	6074,43	2,36	19,39
	*6	5,60	1,88	−0,62	−0,37	9	13,759	0,65	19,39
*4	*5	64,54	−4,95	−3,7	−15,7	10	1528,7	0,549	19,39
	*6	6,16	3,92	1,67	2,42	9	51,29	2,81	19,39

*1 Oţel/Caracteristici mecanice

*2 OLC10

*3 18MnCr10

*4 20TiMnCr12

*5 R_m

*6 $HV5_{0,1\,\mathrm{mm}}$

Observaţie. Calculele care au condus la valorile corespunzătoare dispersiilor reproductibilităţii rezultatelor (S_0^2) şi respectiv dispersiilor provocate de utilizarea modelelor matematice calculate (S^2_{conc}) se regăsesc în anexa A3

Tabelul 36
Modelele matematice ale rezistenţei la rupere R_m [MPa] şi ale durităţii subfaciale $(HV5)_{0,1\,mm}$.

Marca oţelului	Ecuaţiile codificate şi respectiv decodificate ale caracteristicilor mecanice $Y_1(R_m)$ şi $Y_2(HV5)_{0,1}$	
OLC10	$Y_1 = 583,66 + 51X_3 + 49,25X_1X_3$	(243)
	$R_m = 4047,36 - 3,94T_K - 1731,85t_K + 1,97T_K \cdot t_K$	(244)
	$Y_2 = 786 + 21,37X_3 - 22,25X_2X_3$	(245)
	$(HV5)_{0,1} = 390,7 + 342,3C_{pot_K} + 197,65t_K - 171,15C_{pot_K} \cdot t_K$	(246)
18MnCr10	$Y_1 = 1324,66 - 63,75X_3$	(247)
	$Rm = 1452,2 - 63,75t_K$	(248)
	$Y_2 = 801 - 10,87X_2 - 4,25X_3$	(249)
	$(HV5)_{0,1} = 895,6 - 83,6C_{pot_K} - 4,26t_K$	(250)
20TiMnCr12	$Y_1 = 1402,66 - 53,62X_3$	(251)
	$R_m = 1510 - 53,62t_K$	(252)
	$Y_2 = 792,6 - 10,75X_2 - 4,62X_3$	(253)
	$(HV5)_{0,1} = 887 - 82,69C_{pot_K} - 4,62t_K$	(254)

a) Rezistenţa la tracţiune statică (R_m)

Aşa cum s-a mai arătat, la încercarea la tracţiune toate epruvetele s-au rupt -practic- total fragil, astfel încât celelalte caracteristici ale încercării la tracţiune, precum limita de curgere tehnică ($R_{p0,2}$), alungirea (A) şi gâtuirea la rupere (Z) fie n-au putut fi determinate (cazul mărimii $R_{p0,2}$), fie au avut valori care s-au apropiat de zero (ca de exemplu, alungirea la rupere de cca $0,4 \div 0,8\%$ determinată la unele dintre epruvete).

Analiza modelelor matematice ale rezistenţei la rupere arată că aceasta depinde în principal de durata de carburare activă, dar în moduri diferite la oţelul carbon (OLC10), în raport cu oţelurile aliate.

La oţelul OLC10, Rm scade mult cu creşterea duratei de carburare activă, dar şi cu creşterea temperaturii de carburare, crescând în plus cu produsul dintre aceşti parametri tehnologici; de exemplu, în condiţiile experienţei 1, cu $T_K = 930°$ şi $t_K = 2$ h, scăderea produsă de T_K este de 3664,2 MPa, iar aceea produsă de t_K este de 3463,7 MPa, pe când creşterea dată de produsul $T_K \times t_K$ este de 3664,2 MPa (anulând scăderea dată de T_K şi lăsând ca factor semnificativ şi cu sens negativ în raport cu termenul liber pozitiv numai durata t_K).

La cele două oţeluri aliate, rezistenţa la rupere este influenţată liniar şi în sensul scăderii puternice numai de durata de carburare activă, termenii liberi şi coeficienţii de influenţă având valori apropiate.

În ansamblu, creşterea duratei de carburare are efectul de scădere a rezistenţei la rupere, ceea ce se poate explica prin creşterea adâncimii stratului cementat, care acţionează ca un concentrator al tensiunii de întindere (o "crestătură structurală" superficială) care amorsează şi favorizează propagarea instantanee a suprafeţei de rupere fragilă a epruvetei. La oţelurile aliate, durata de carburare are un efect negativ suplimentar deoarece conduce şi la creşterea adâncimii stratului afectat de oxidarea internă, factor care accentuează caracterul de crestătură a stratului cementat în ansamblu.

Considerentele prezentate mai sus sunt ilustrate suplimentar şi sugestiv de graficele din figurile 93 şi 94.

b) Duritatea subfacială $(HV5)_{0,1\,mm}$

Modelele matematice ale acestei caracteristici de rezistenţă la uzare sunt puţin mai complicate decât cele ale rezistenţei la rupere (vezi tabelul 36), dar au ca element comun faptul că parametrii tehnologici cu influenţe semnificative sunt potenţialul de carbon (C_{pot_K}) şi durata de carburare (t_K) în etapa de carburare activă. La oţelurile aliate, aceşti parametri au influenţe negative de ordinul I (liniar), iar la oţelul carbon OLC10 au influenţe pozitive de ordinul I, completată cu o influenţă negativă de ordinul II, sub forma produsului lor $C_{pot_K} \cdot t_K$.

Sensul de influenţă negativă la oţelurile aliate este justificat de faptul că prin creşterea ambilor parametri (individuali sau asociaţi) creşte conţinutul de carbon subfacial, ceea ce antrenează creşterea proporţiei de austenită reziduală la adâncimea de 0,1 mm şi prin aceasta, scăderea durităţii la această adâncime, aşa cum se poate constata din aspectele suprafeţelor de răspuns şi a domeniilor de izoduritate ale acestor oţeluri (figura 95). Efectul menţionat este relativ slab pentru creşteri ale conţinutului de carbon subfacial $[\%C]_{0,1}$ de la cca 0,70% la cca 0,80% şi accentuat pentru valori de peste 0,80%, când proporţia de austenită reziduală creşte peste 20% (vezi figurile 96b, c).

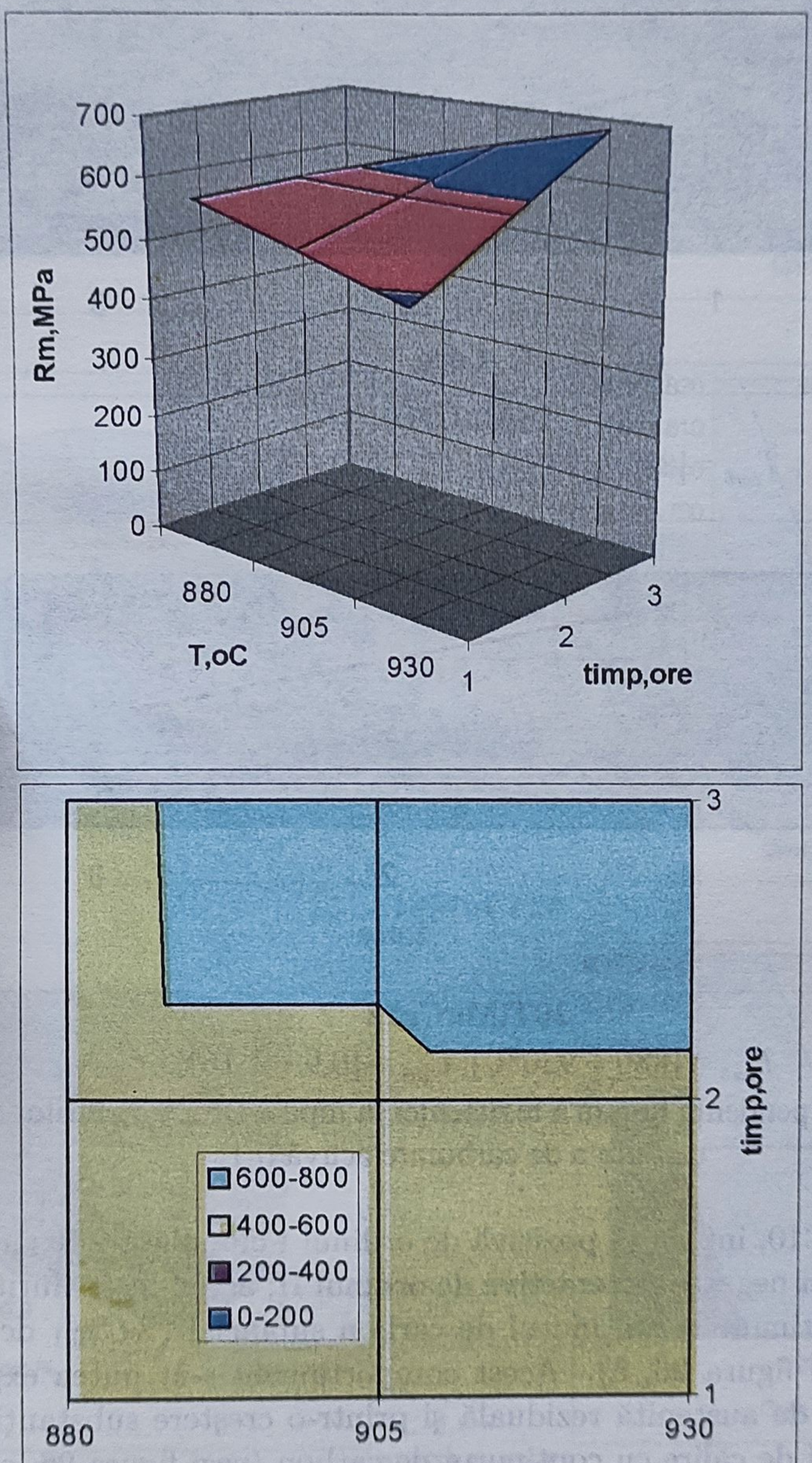
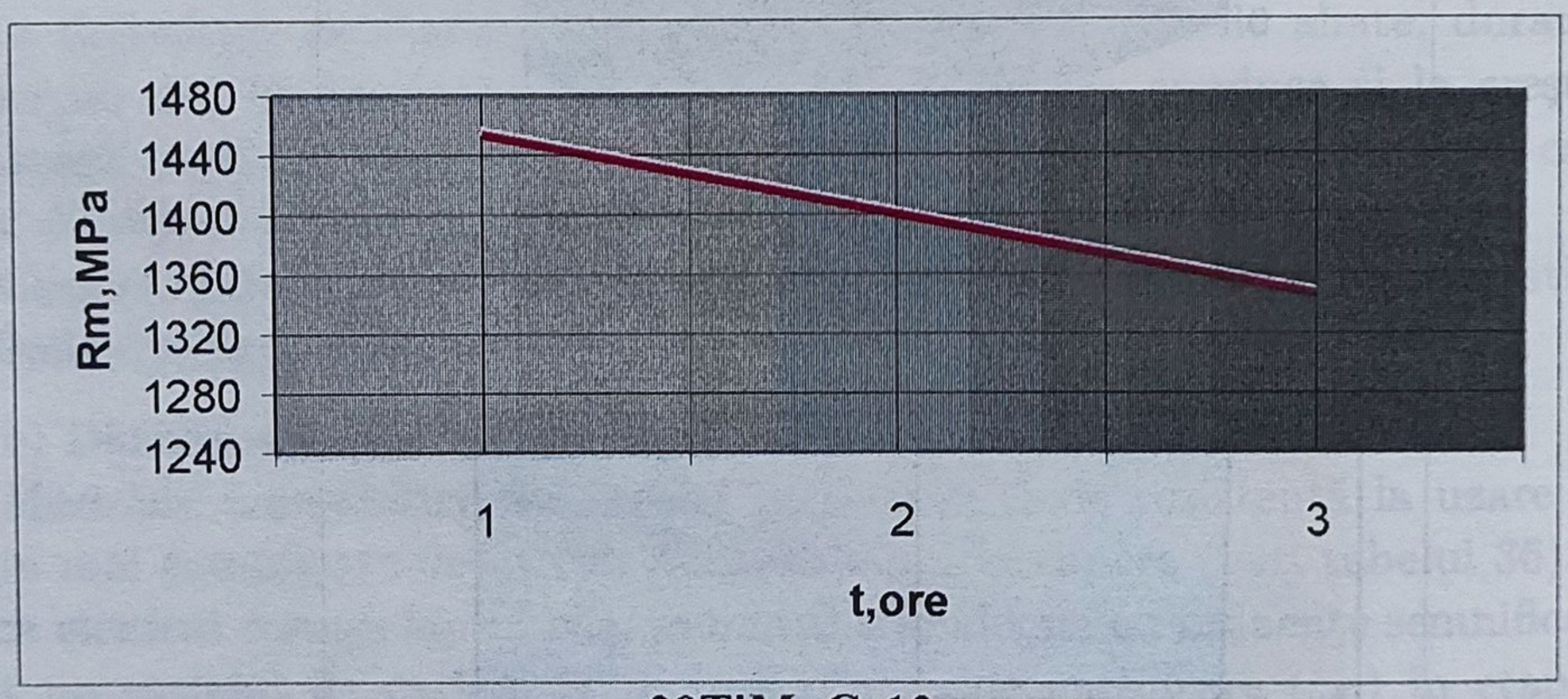


Figura 93. Suprafața de răspuns (sus) și domenii de izoproprietate (jos) ale modelului matematic $R_m = f(T; C_{pot} = [0{,}9 \div 1{,}16];\ t)$ corespunzător oțelului **OLC10**

18MnCr10

$T_{carb} = [880 \div 930°C]$; $C_{pot} = [0,9 \div 1,16\%]$

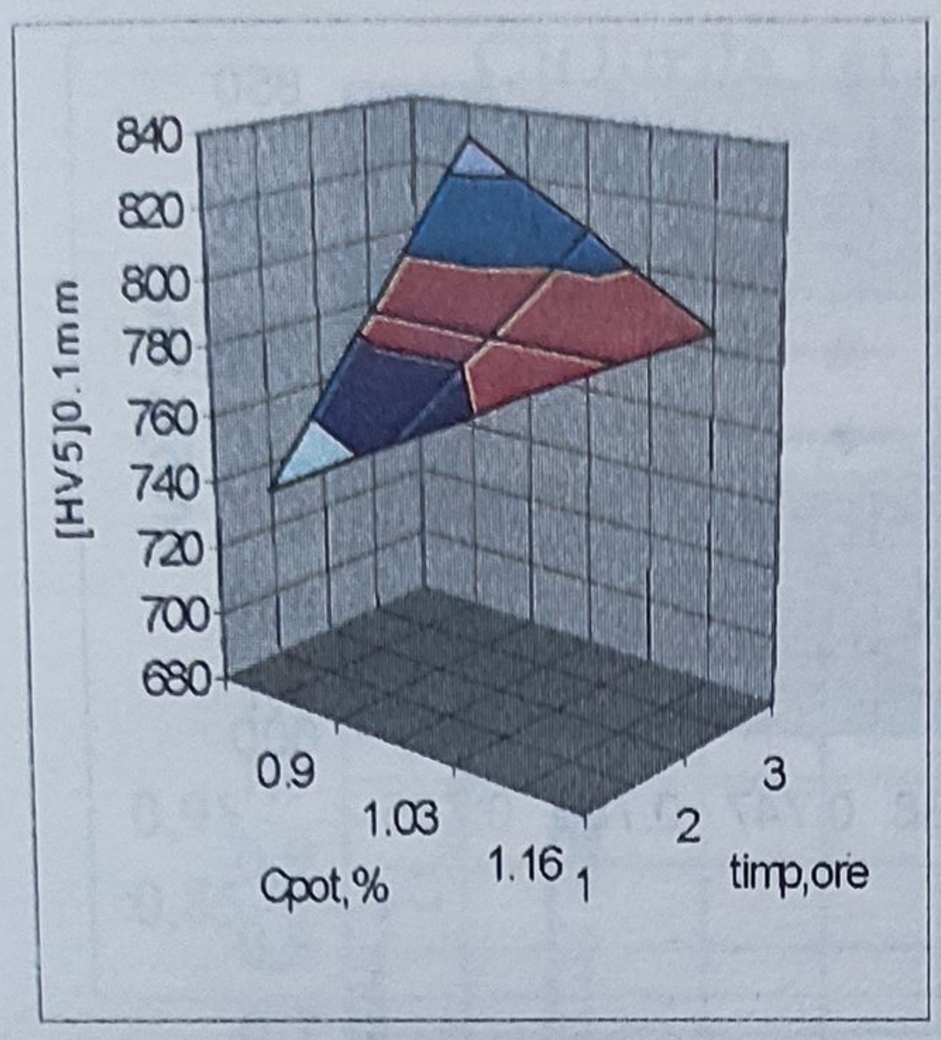


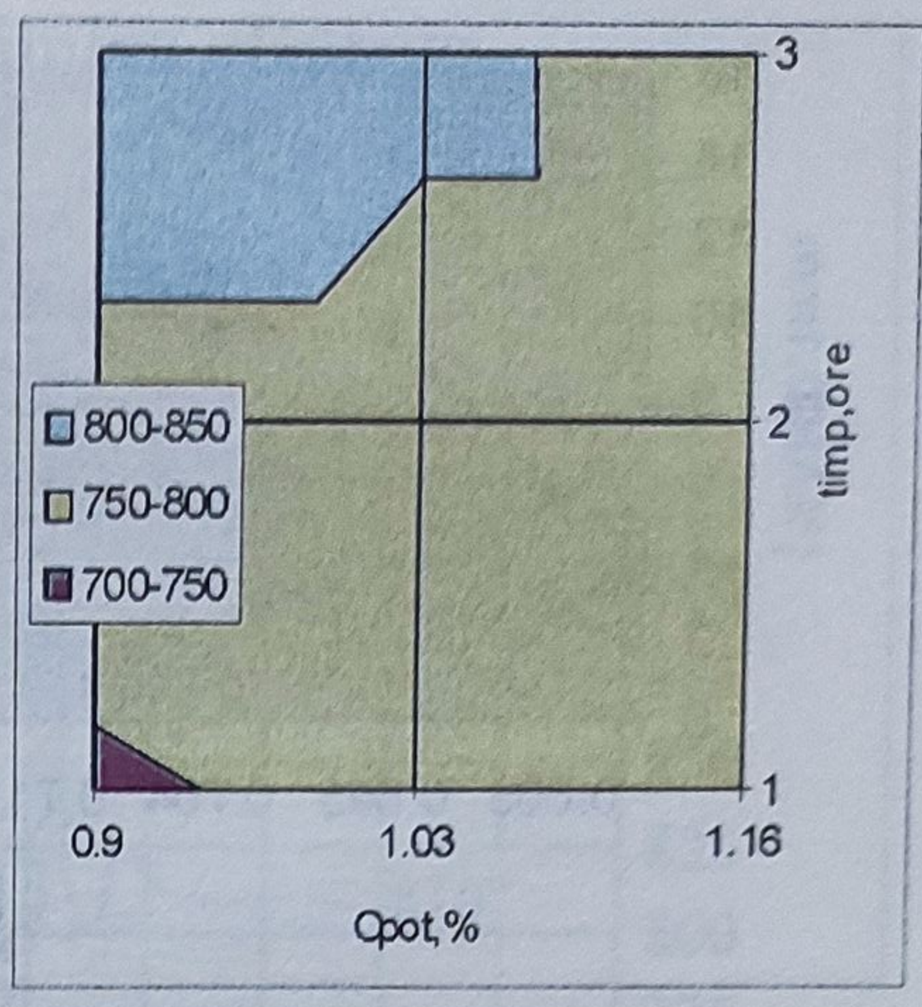
20TiMnCr12

$T_{carb} = [880 \div 930°C]$; $C_{pot} = [0,9 \div 1,16\%]$

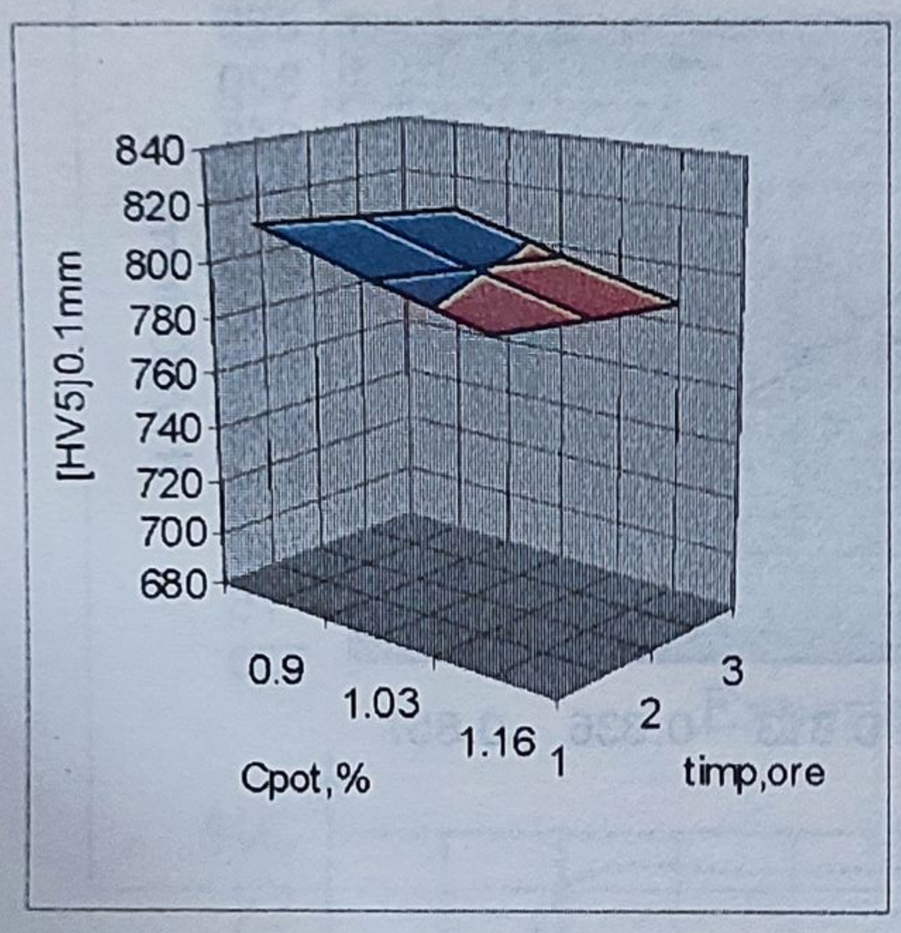
Figura 94, Dependența liniară a rezistenței la rupere (R_m) a oțelurilor aliate de durata de carburare activă (t_k)

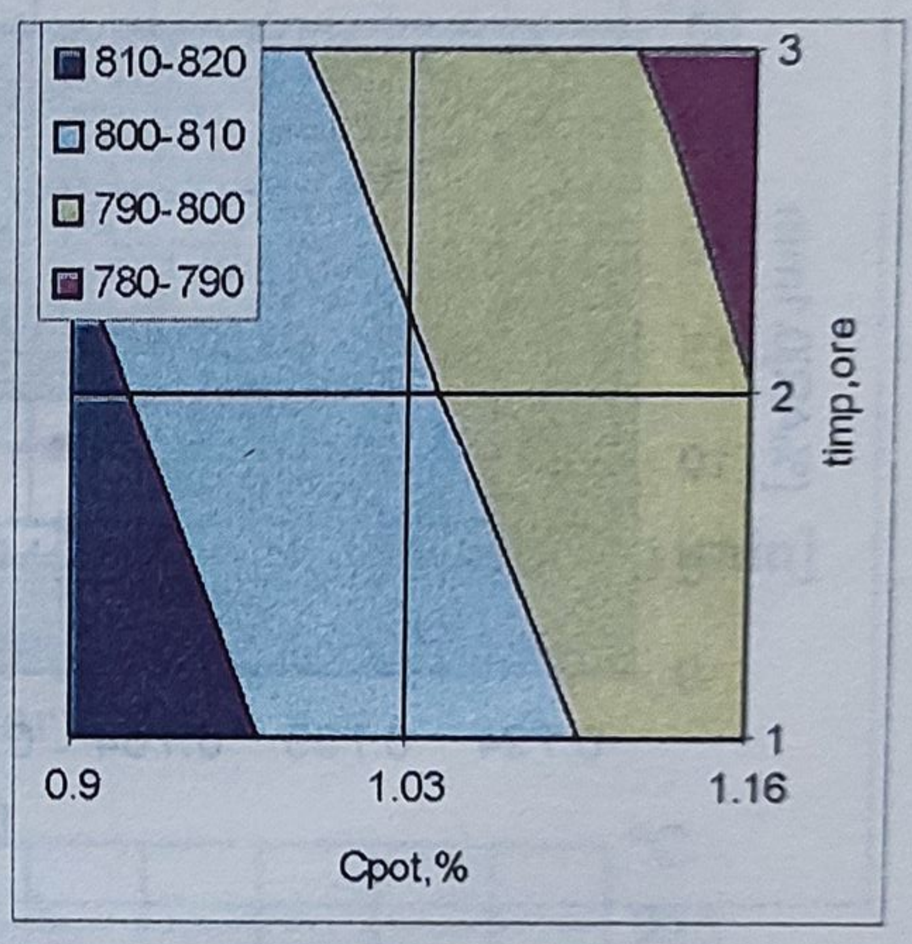
La oţelul OLC10, influenţa pozitivă de ordinul I cumulată este cu puţin superioară influenţei negative interactive de ordinul II, astfel încât duritatea subfacială creşte continuu cu conţinutul de carbon subfacial $(\%C)_{0,1}$ de la 0,66% către 0,80% (vezi figura 96, a). Acest comportament s-ar putea explica prin proporţia redusă de austenită reziduală şi printr-o creştere substanţială a durităţii martensitei de călire cu conţinutul de carbon (vezi figura 96, a).



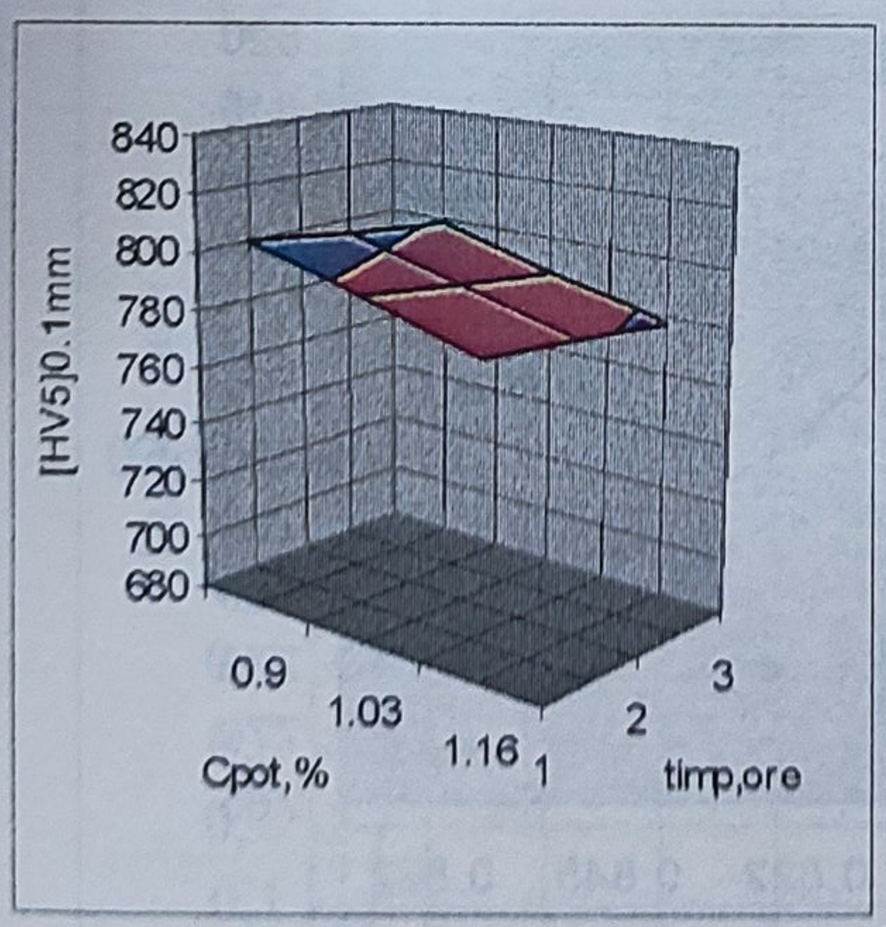


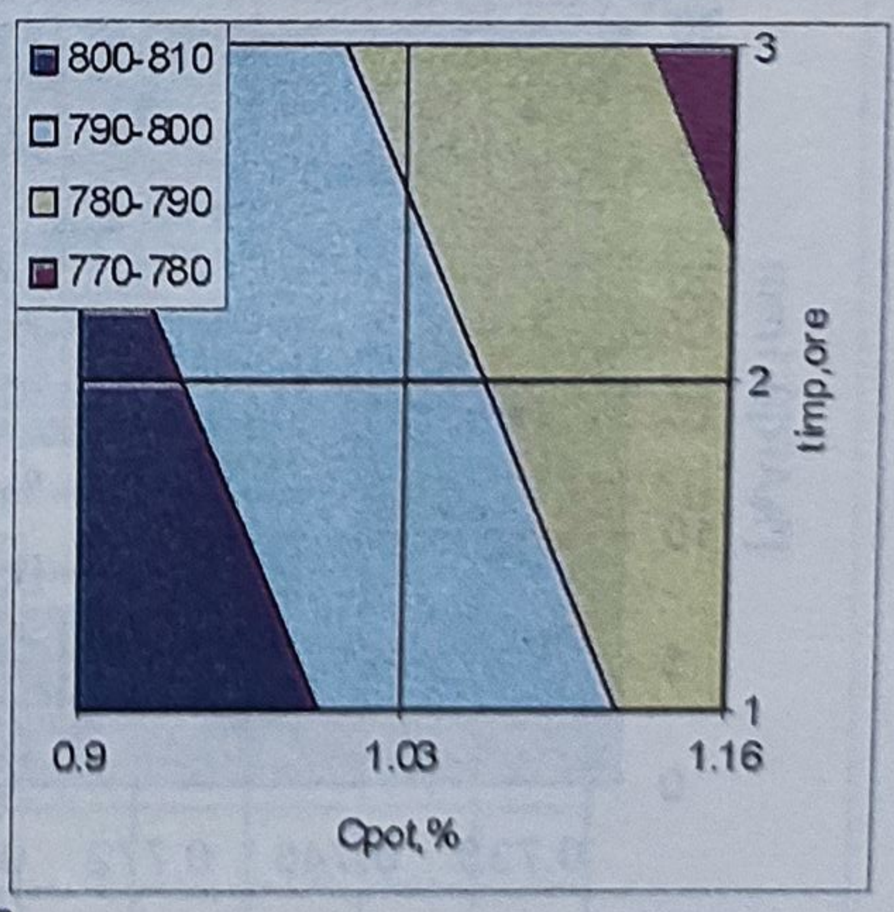
OLC10





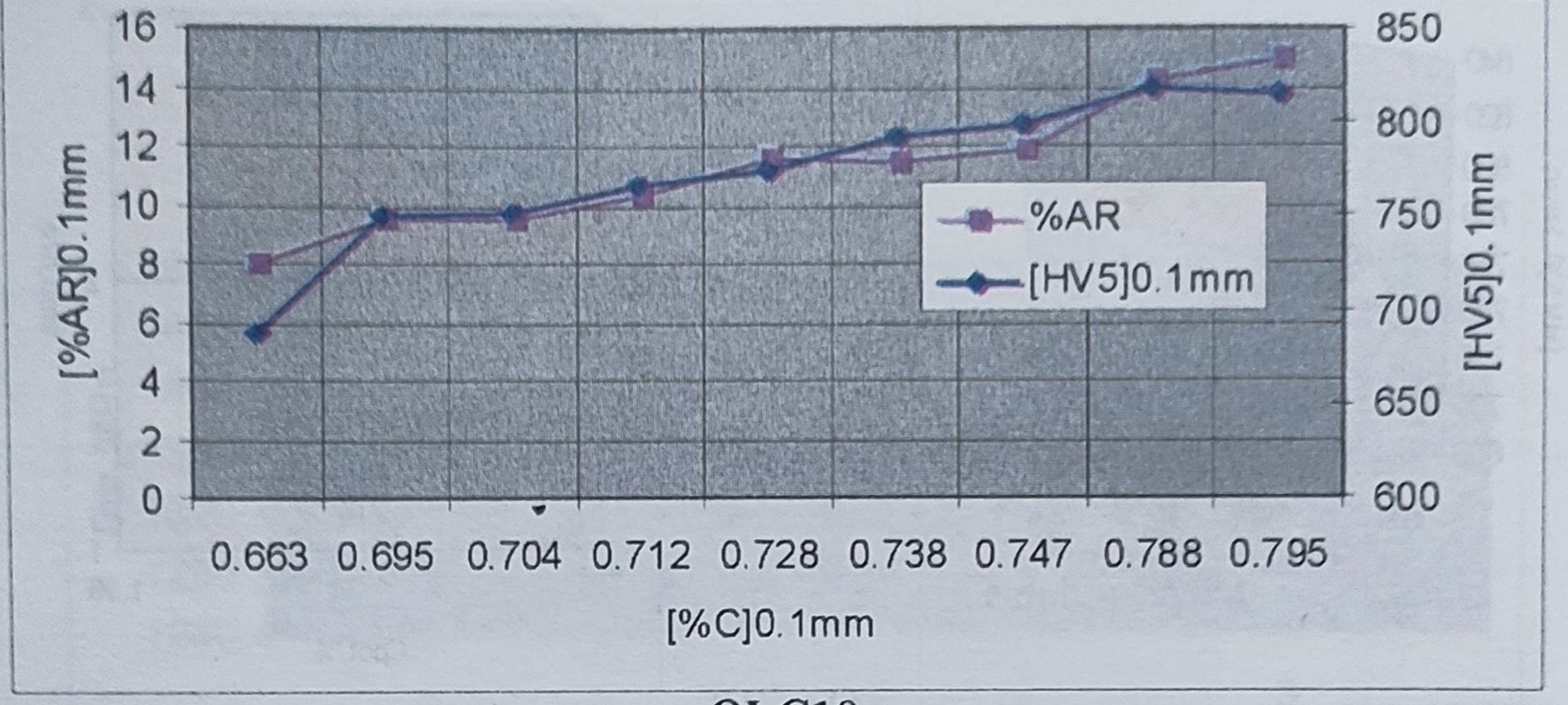
18MnCr10



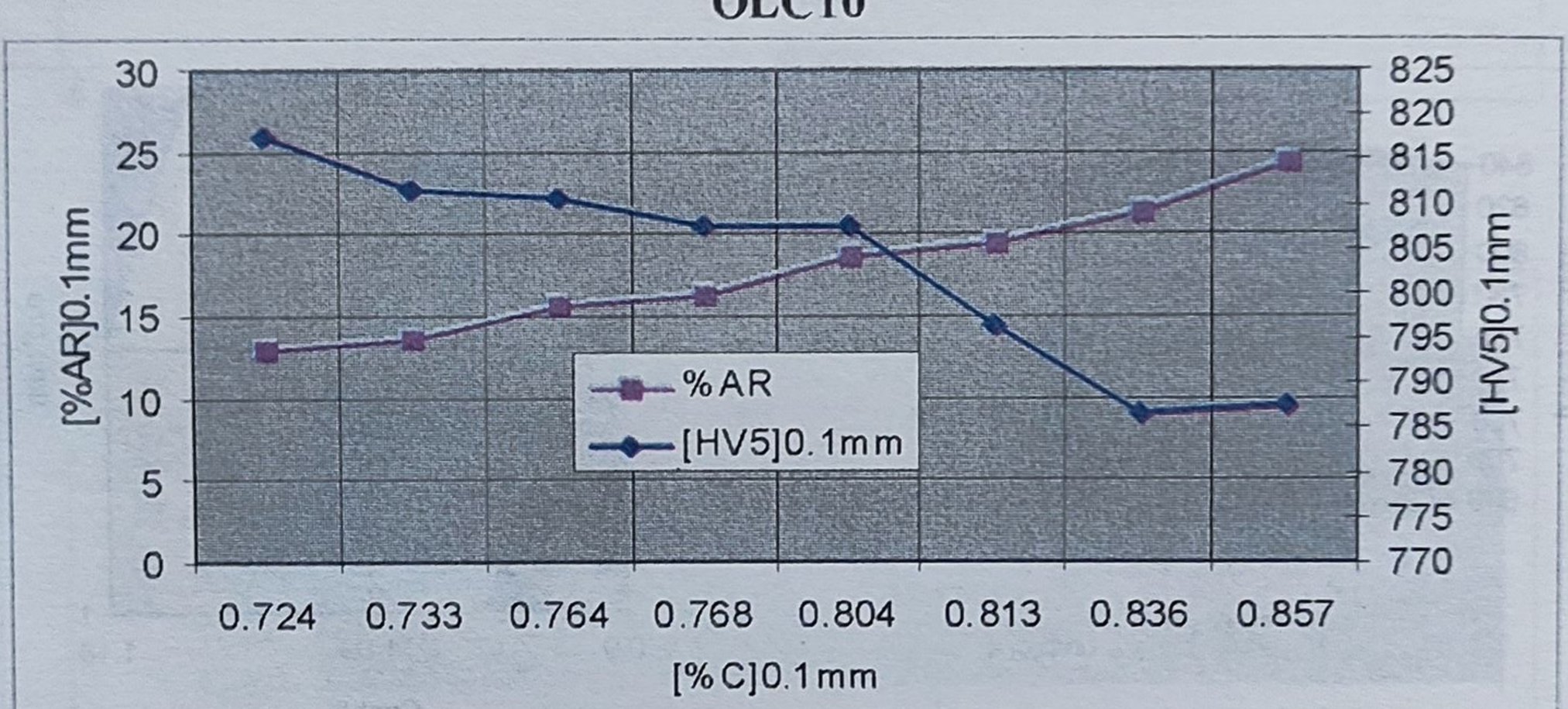


20TiMnCr12

Figura 95. Dependența durității subfaciale de parametrii tehnologici semnificativi (C_{potk} și t_k); suprafețe de răspuns pentru cele trei oțeluri cercetate (stânga) și domenii de izoproprietate (izoduritate) (dreapta), $T_{cementare}$ = [880 ÷ 930°C]



OLC10



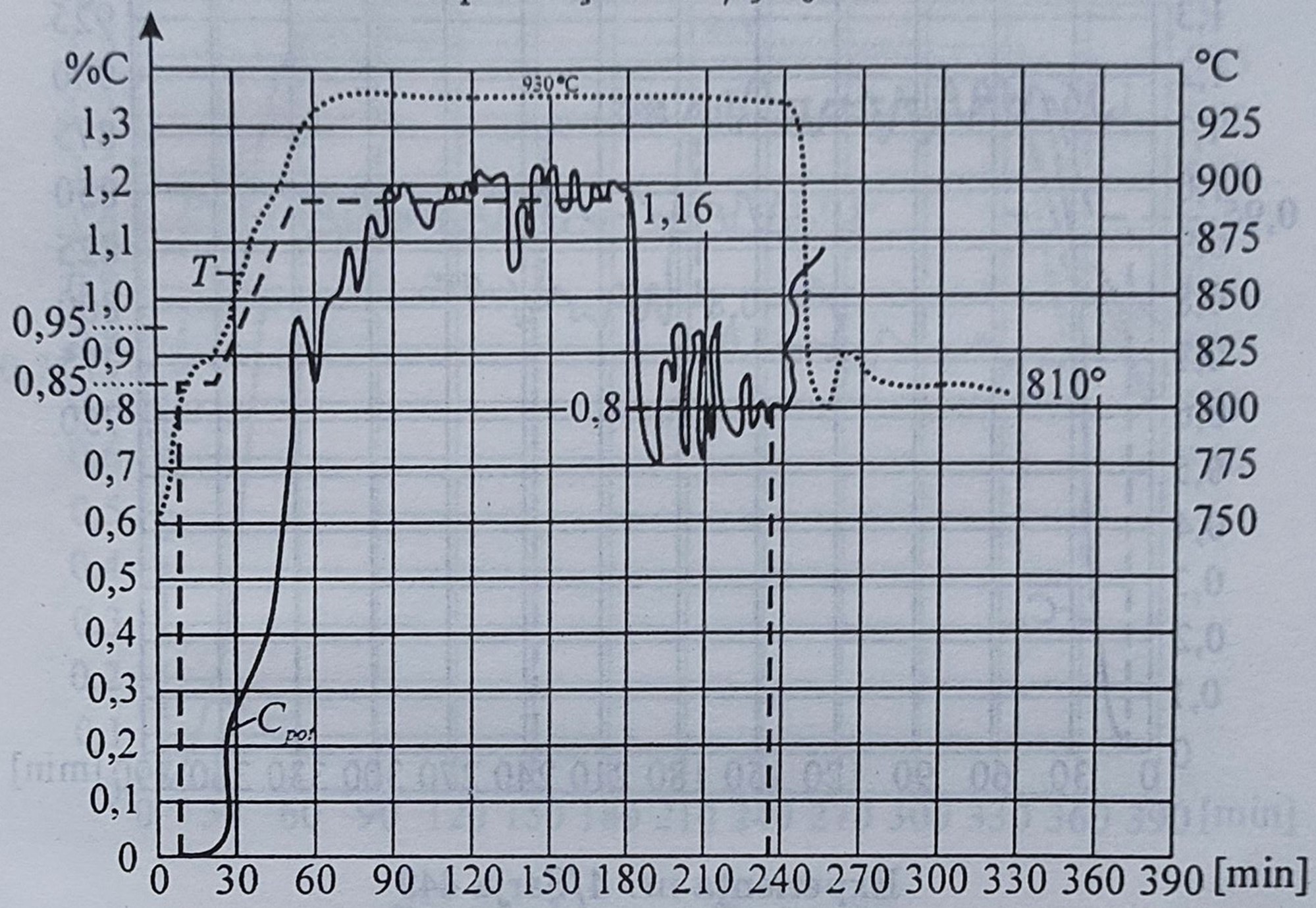
18MnCr10

20TiMnCr12

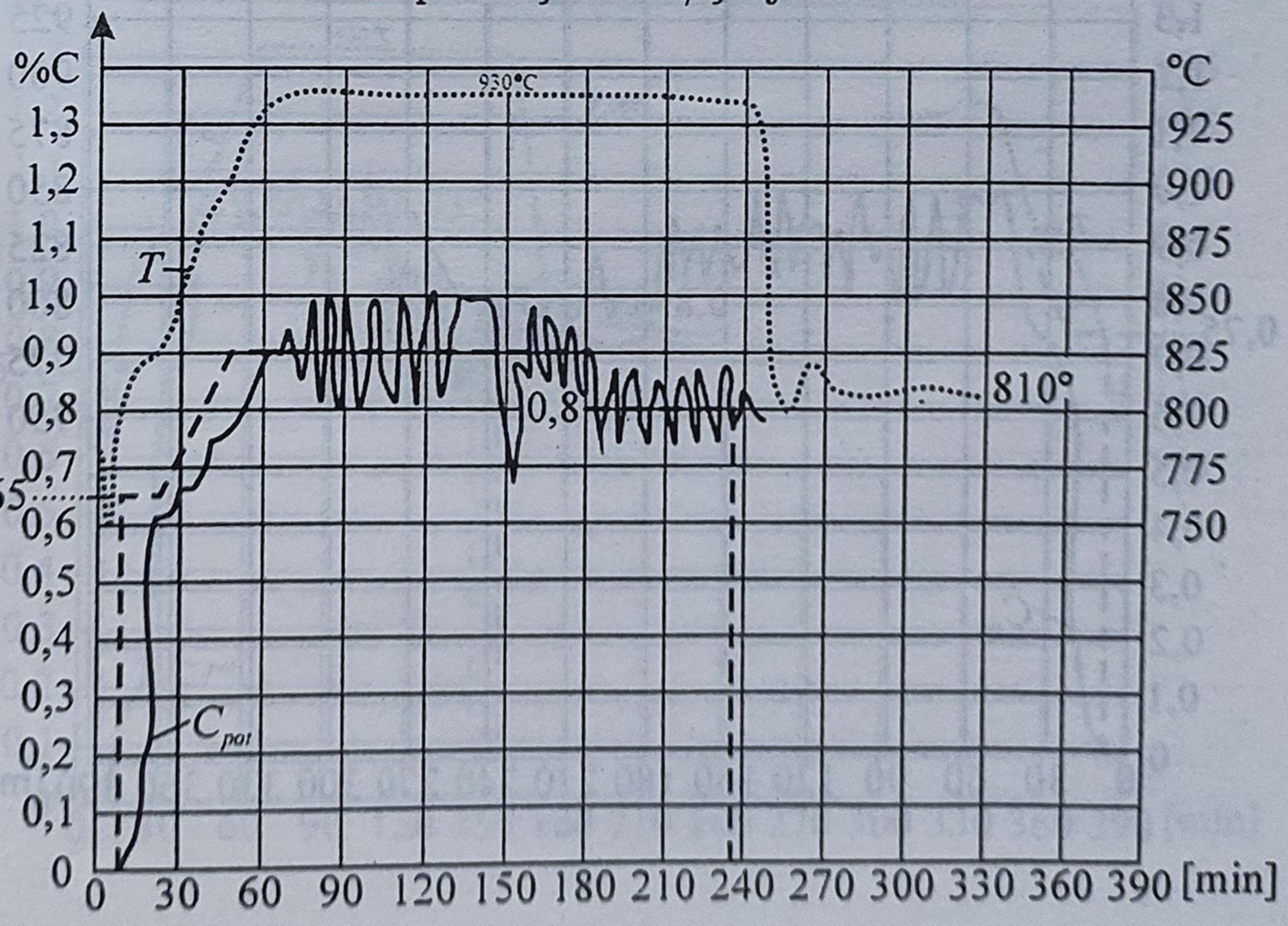
Figura 96. Dependența durității și a proporției de austenită reziduală de concentrația carbonului subfacial

Anexa A1
Ciclurile termice şi chimice efective ale şarjelor experimentale

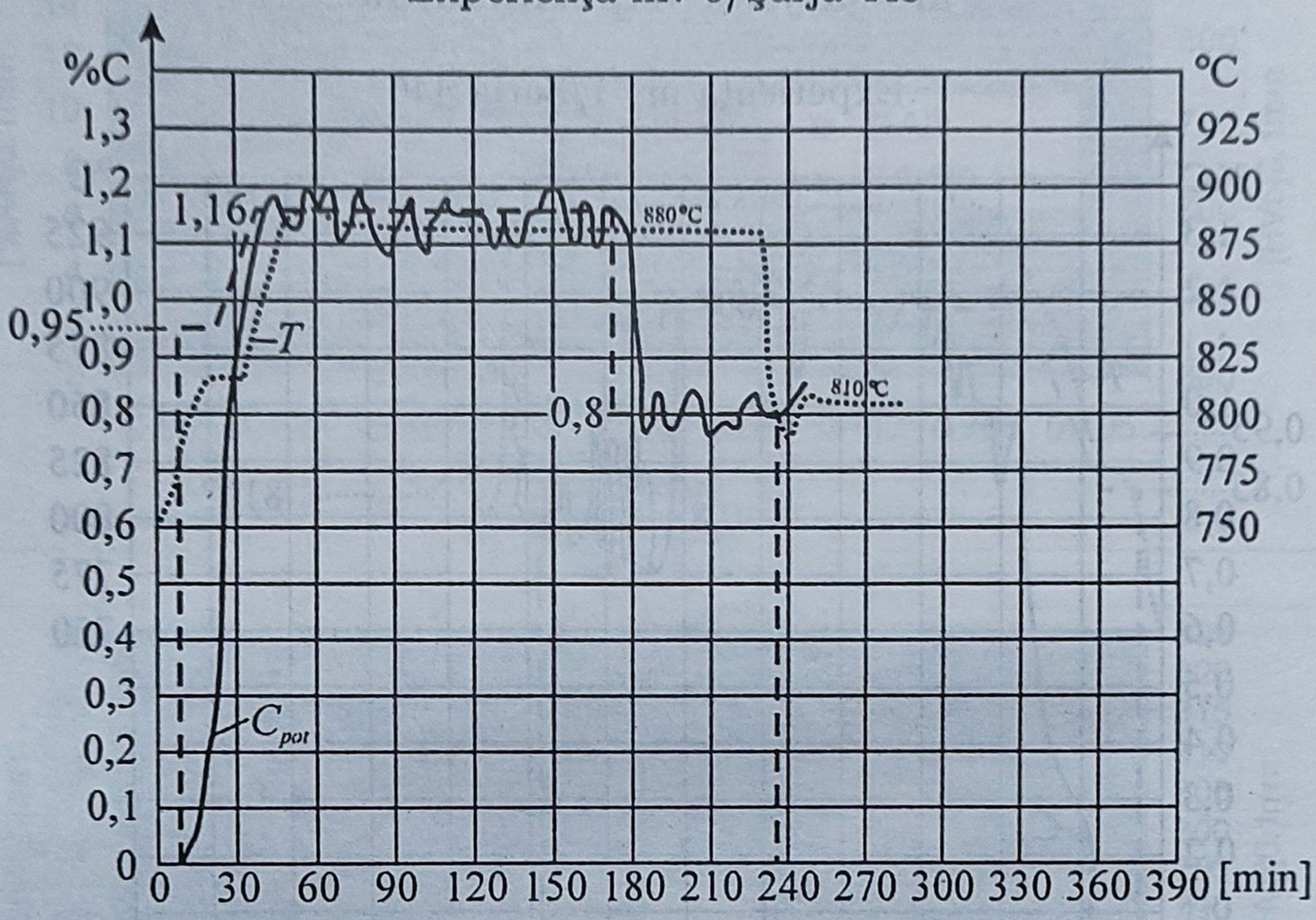
Experienţa nr. 1/Şarja 446



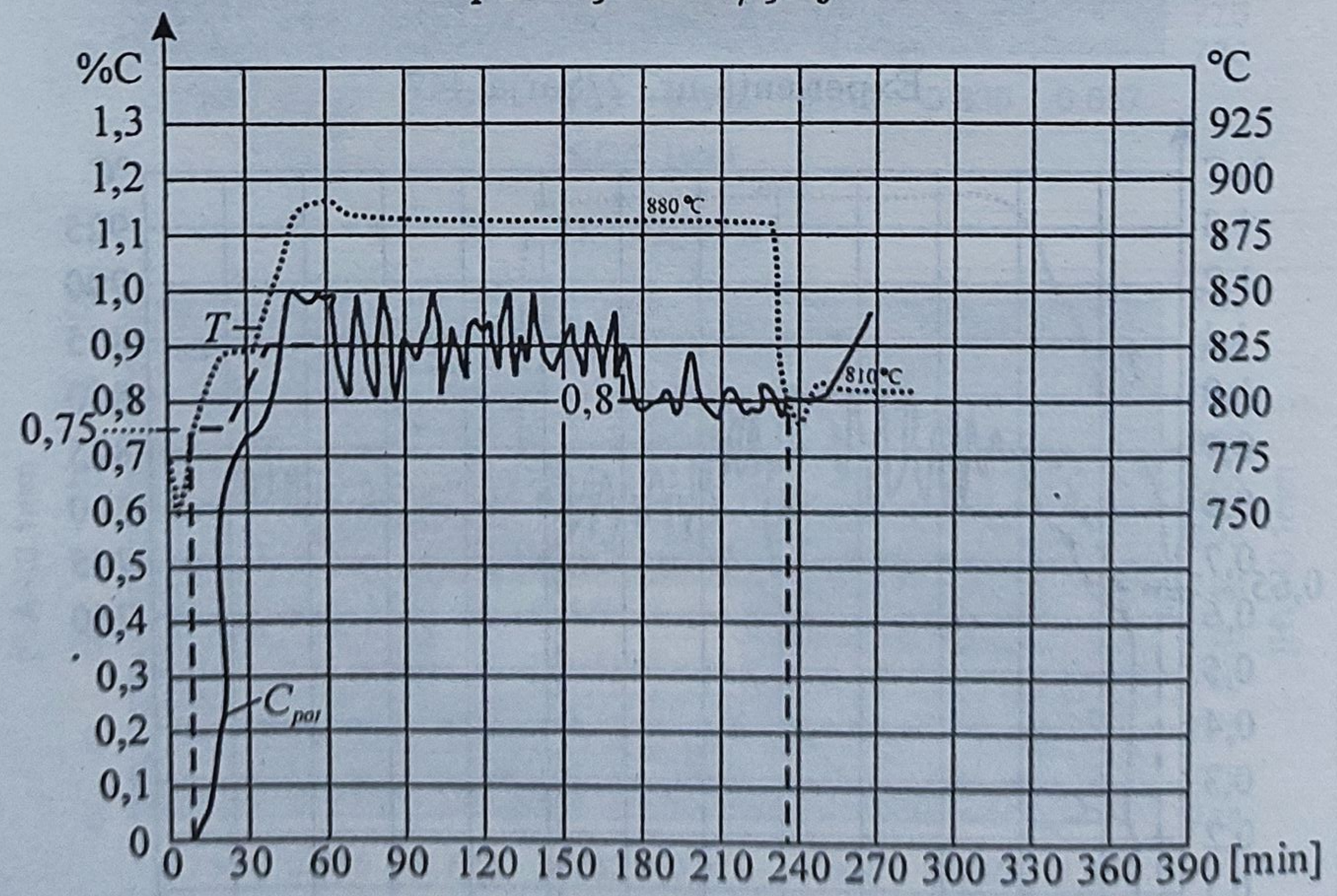
Experienţa nr. 2/Şarja 447



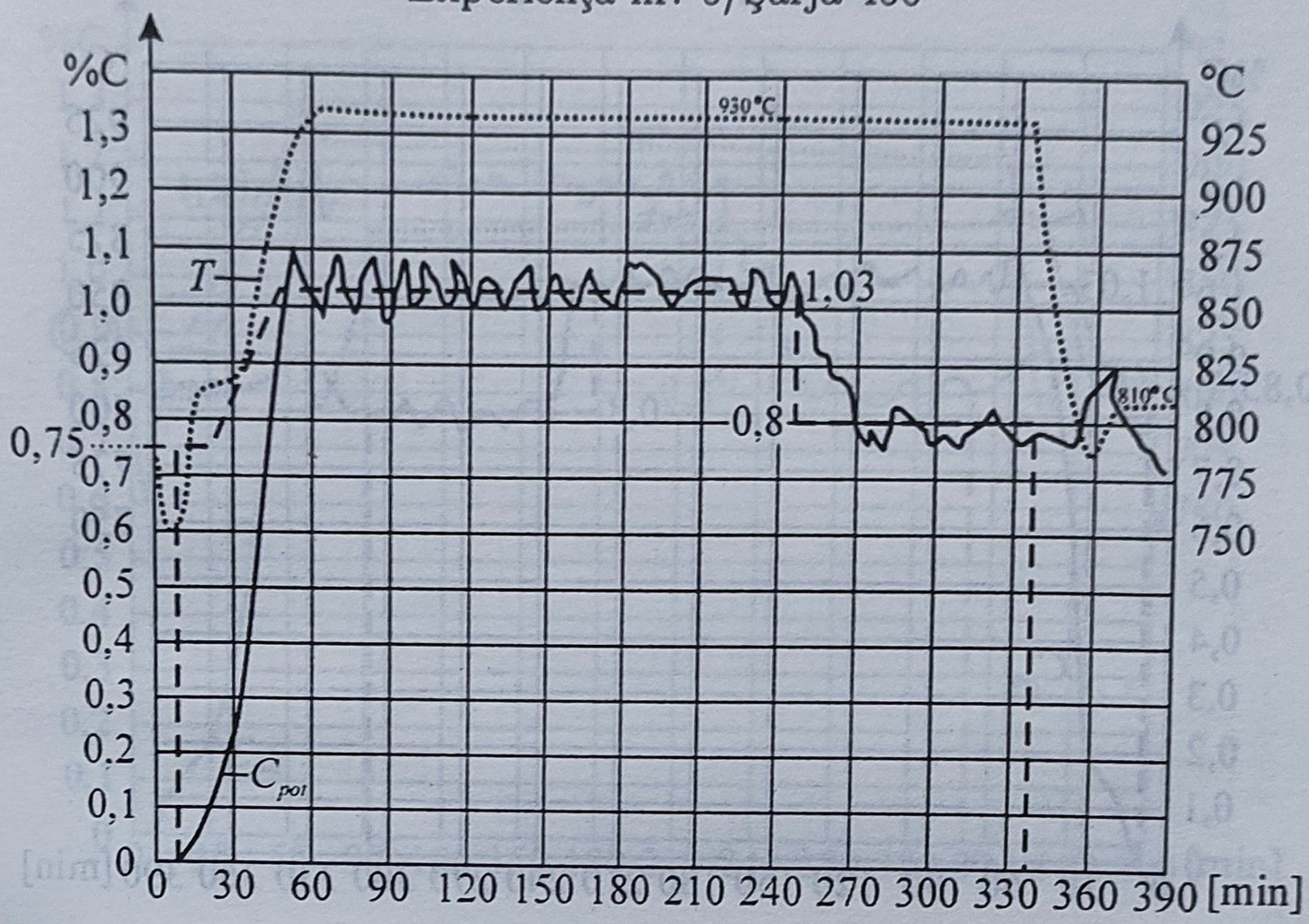
Experienţa nr. 3/Şarja 448



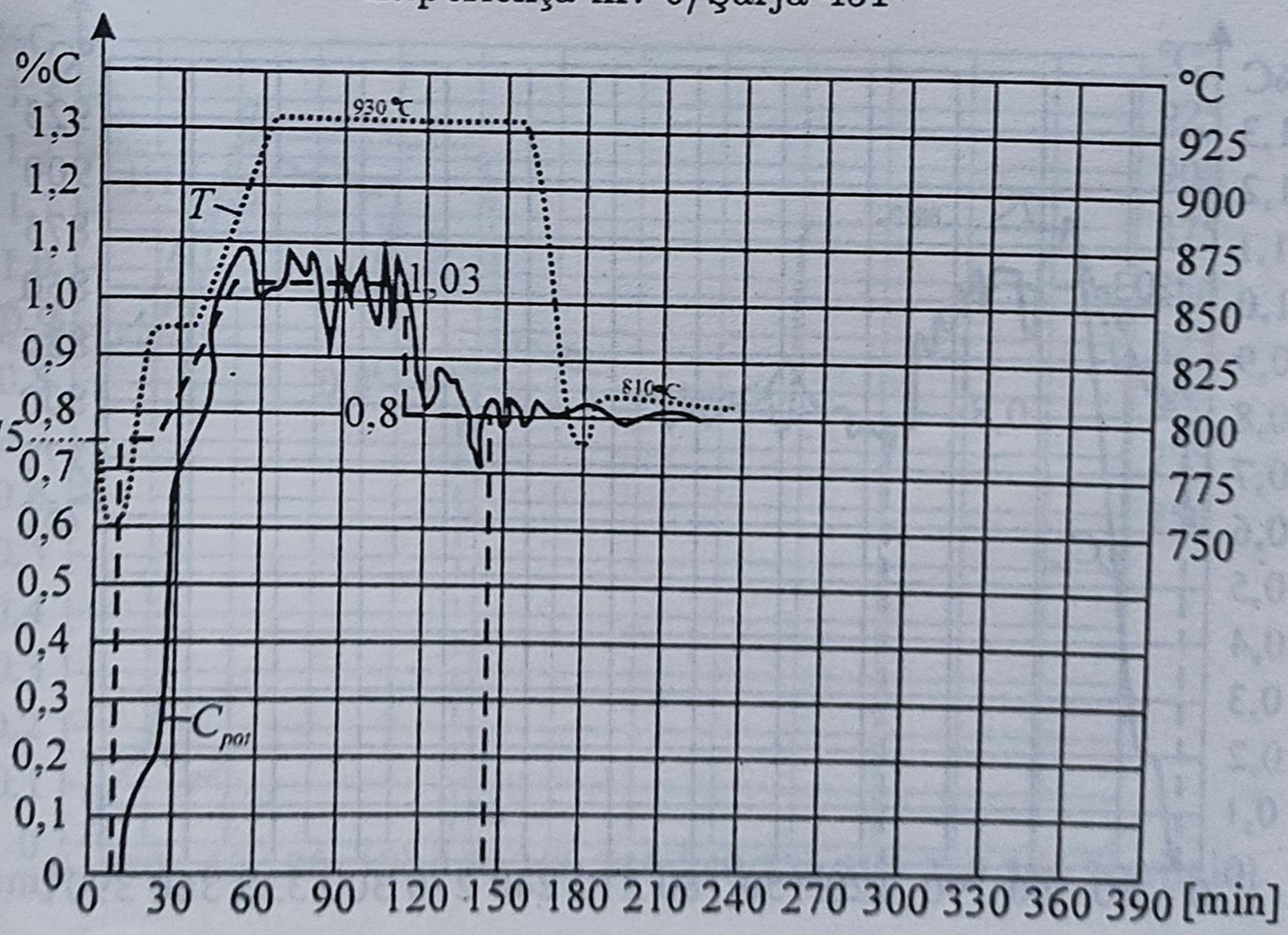
Experienţa nr. 4/Şarja 449



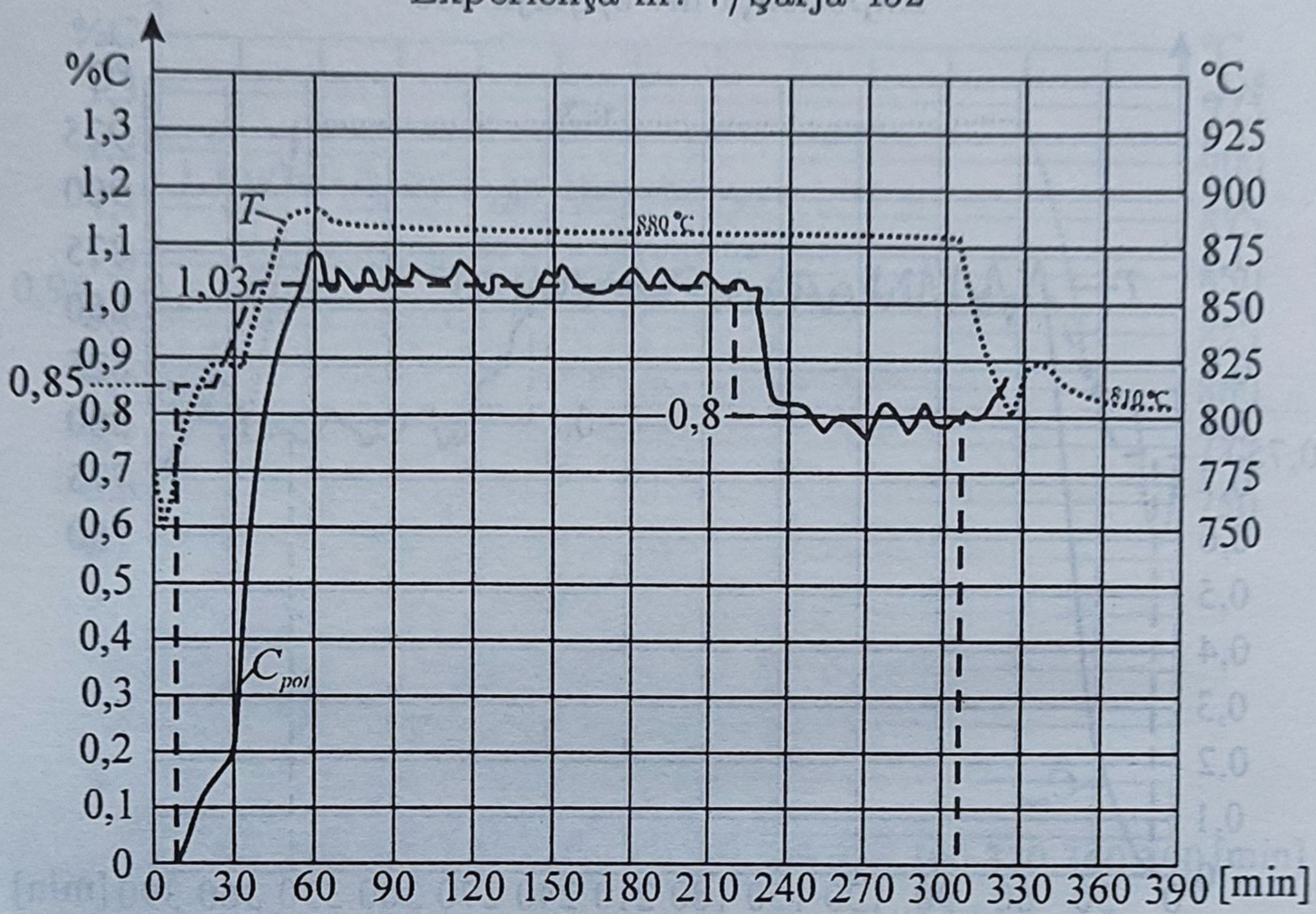
Experienţa nr. 5/Şarja 450



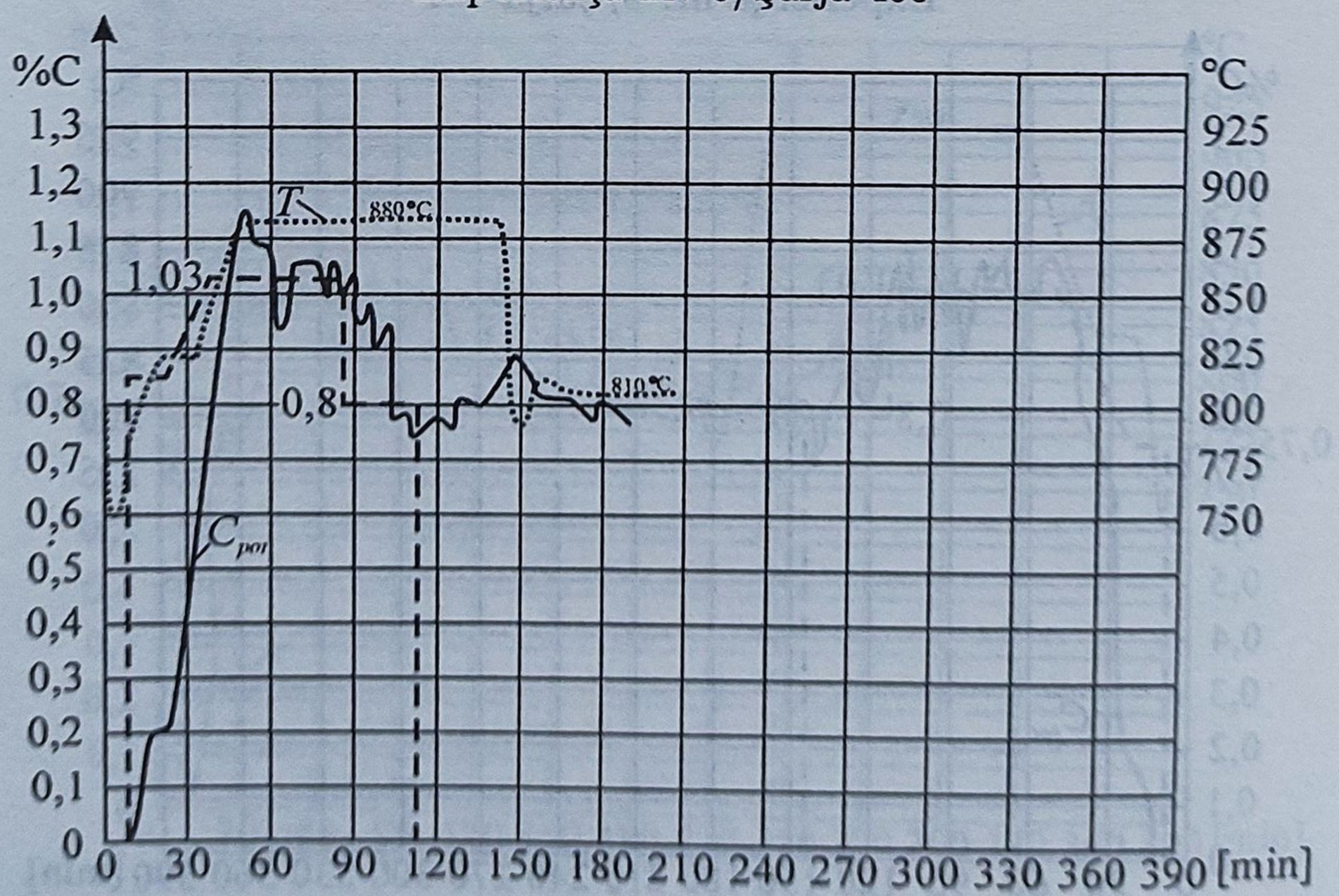
Experienţa nr. 6/Şarja 451



Experienţa nr. 7/Şarja 452

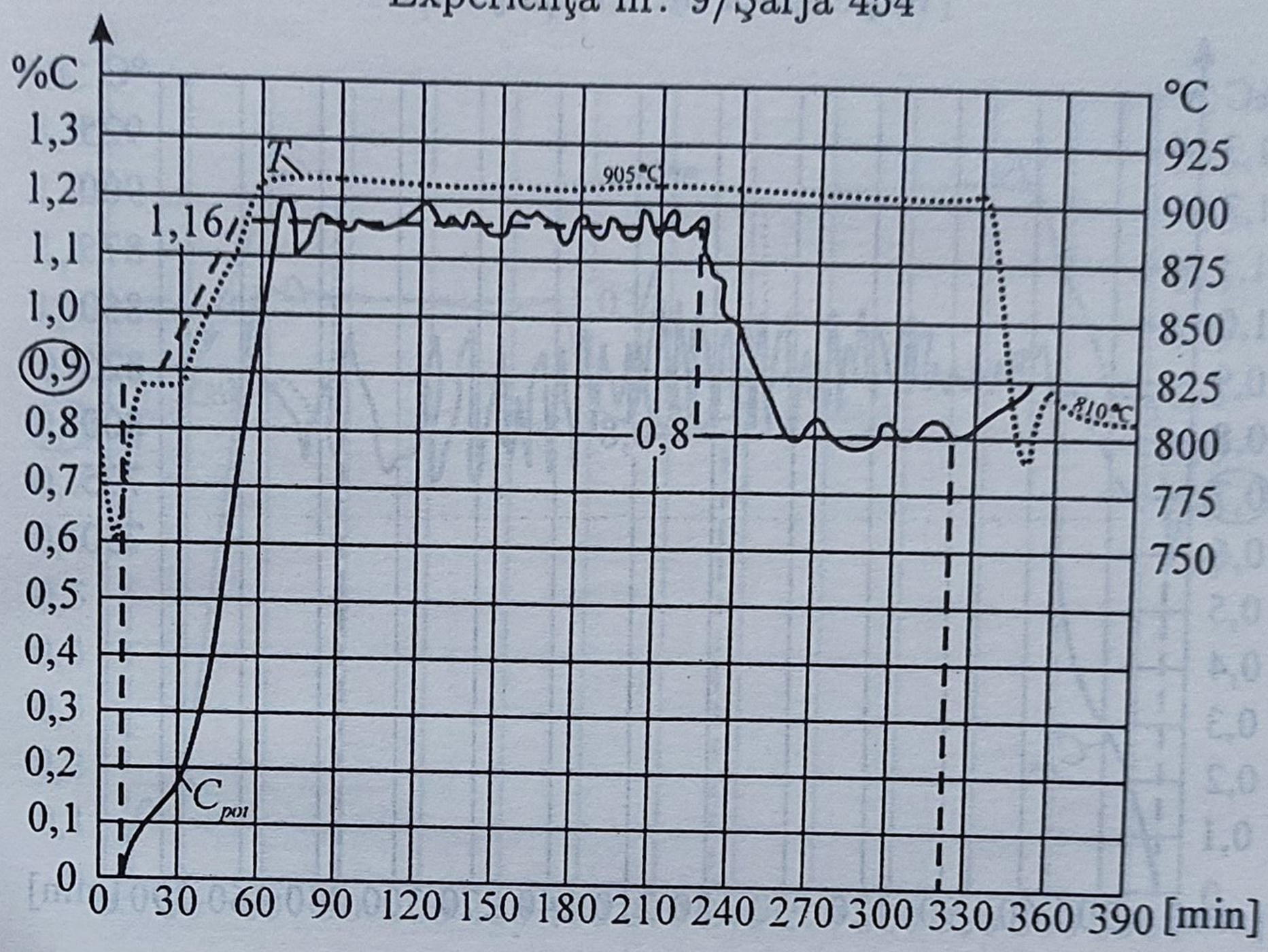


Experienţa nr. 8/Şarja 453

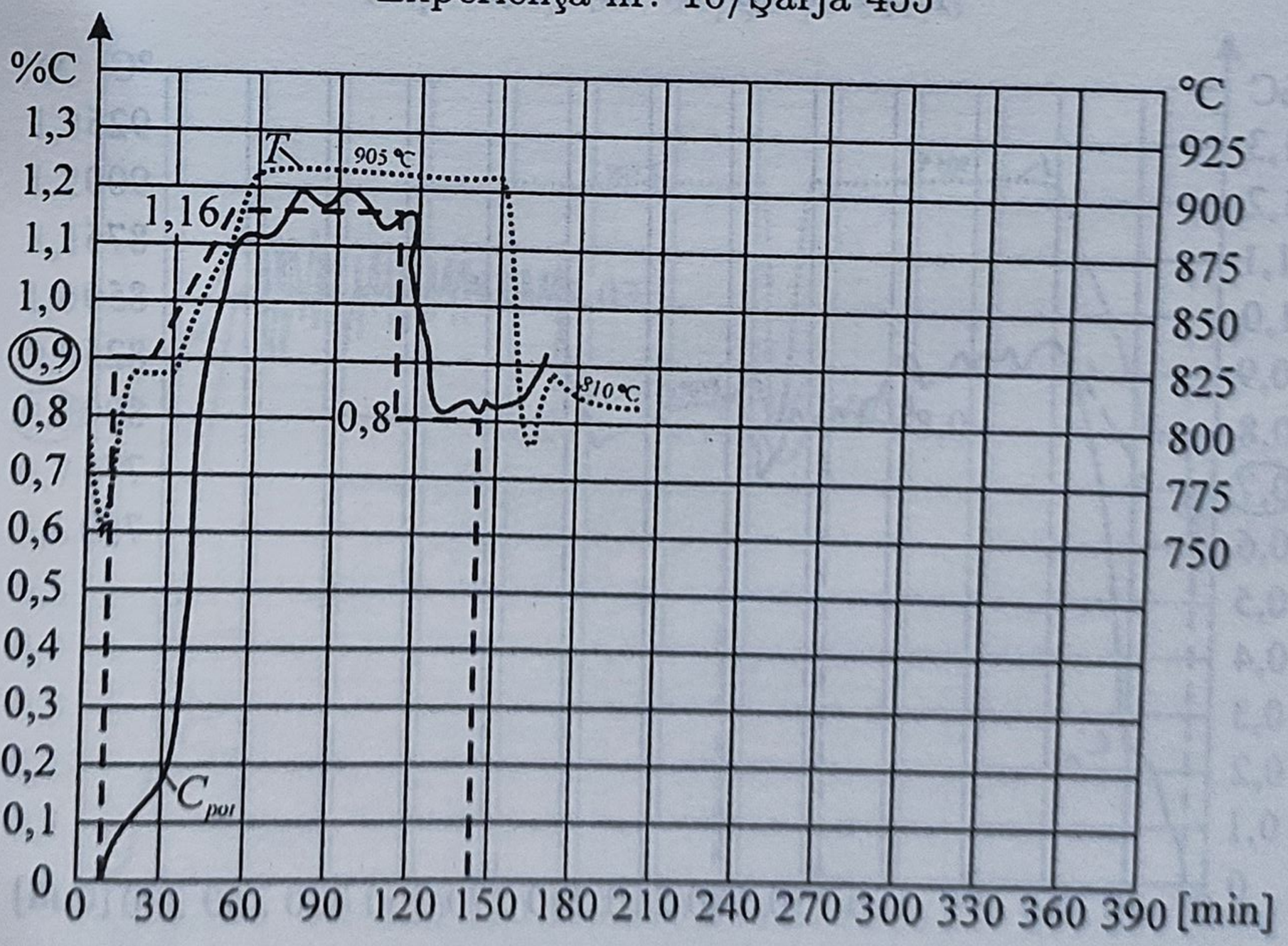


Anexa A1 * *Ciclurile termice şi chimice ale şarjelor experimentale*

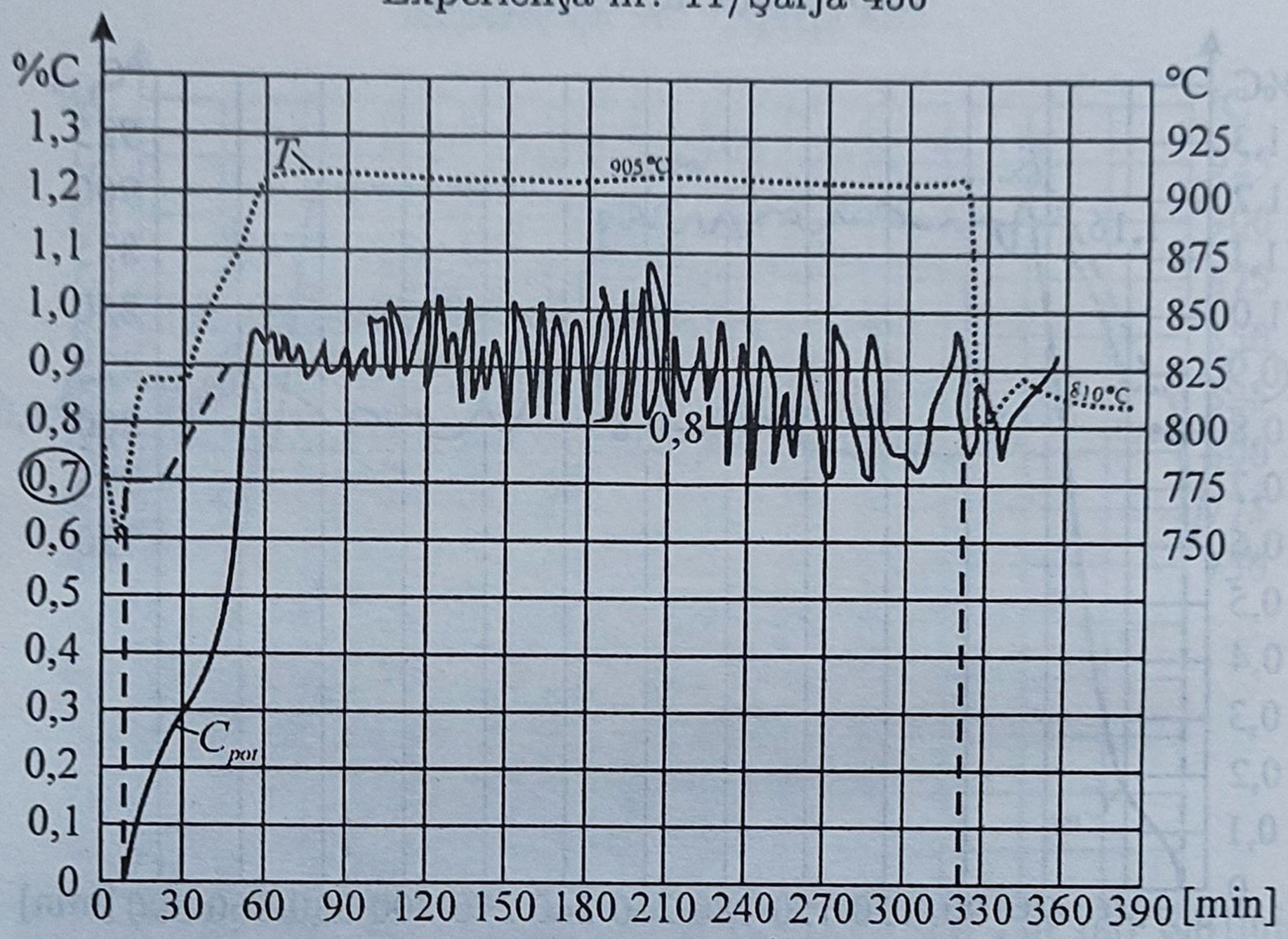
Experienţa nr. 9/Şarja 454



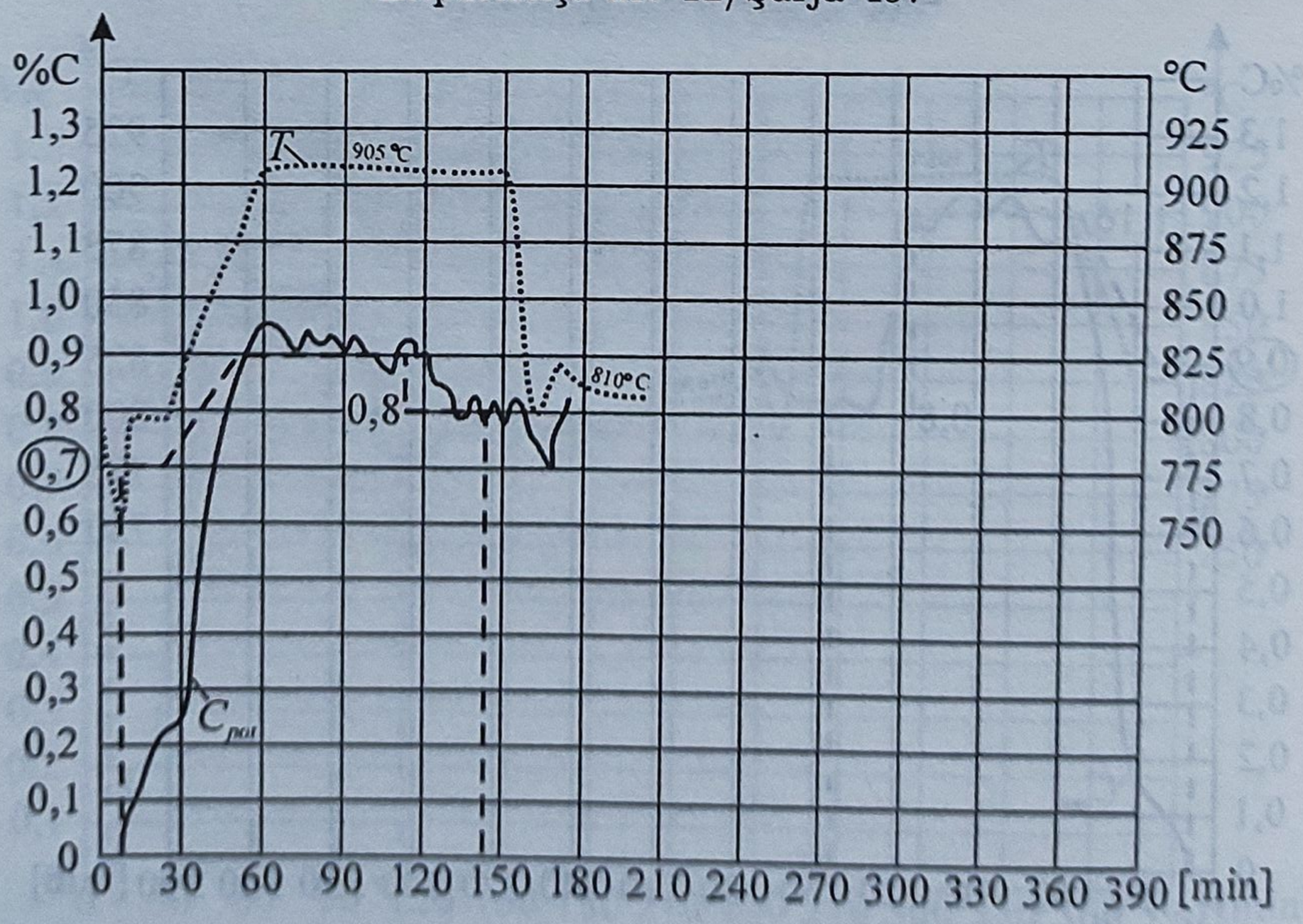
Experienţa nr. 10/Şarja 455



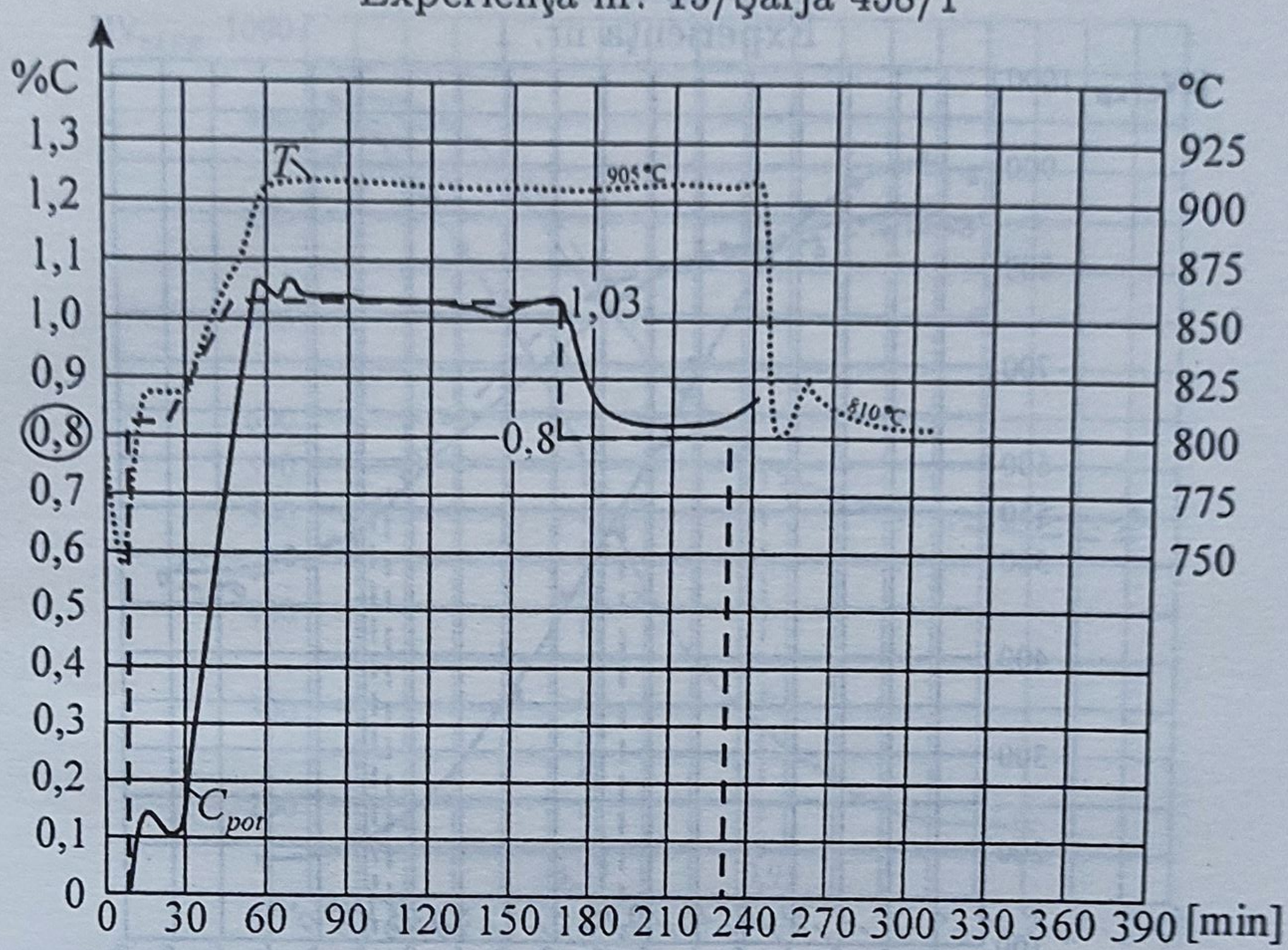
Experienţa nr. 11/Şarja 456



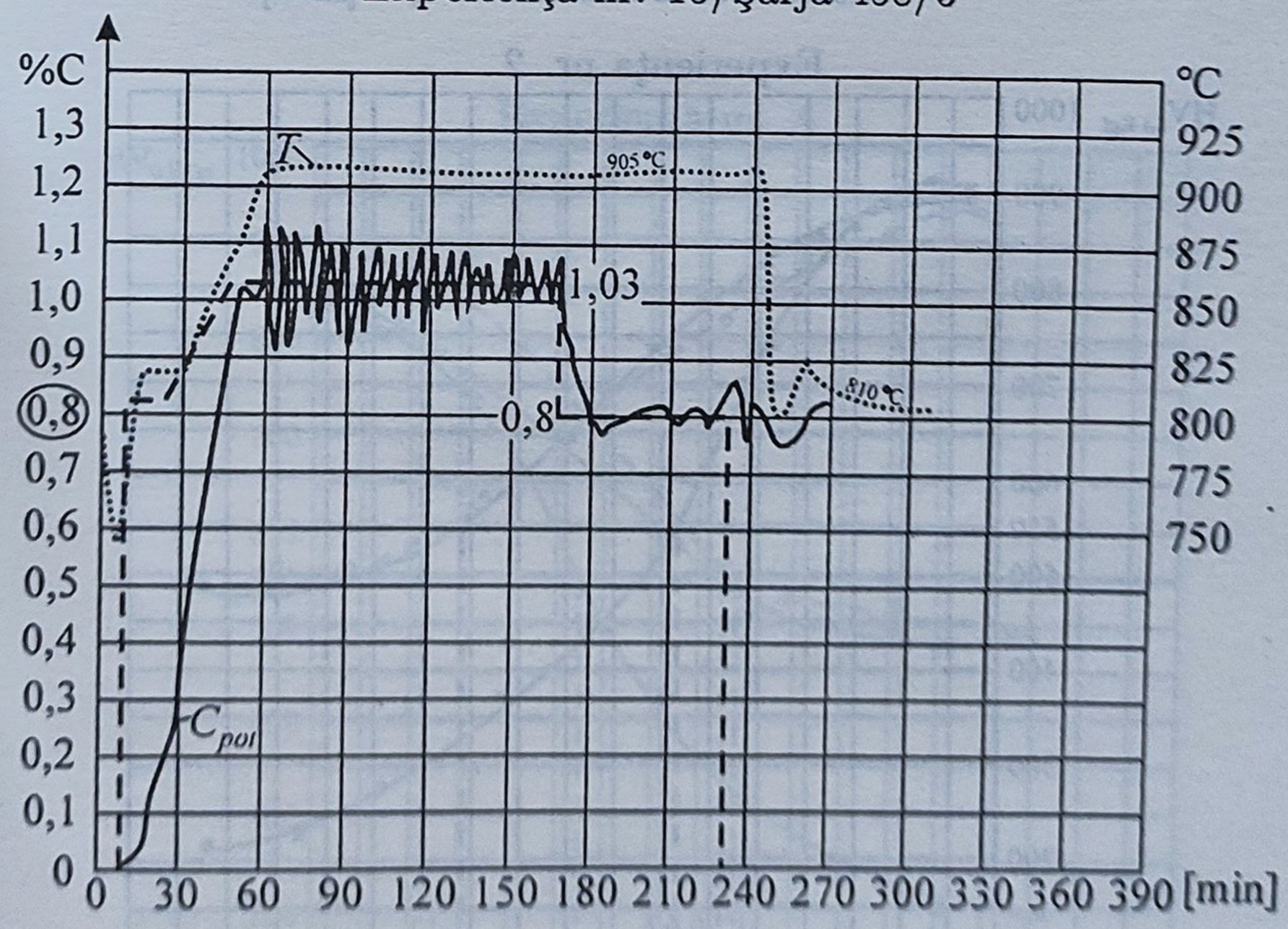
Experienţa nr. 12/Şarja 457



Experienţa nr. 13/Şarja 458/1



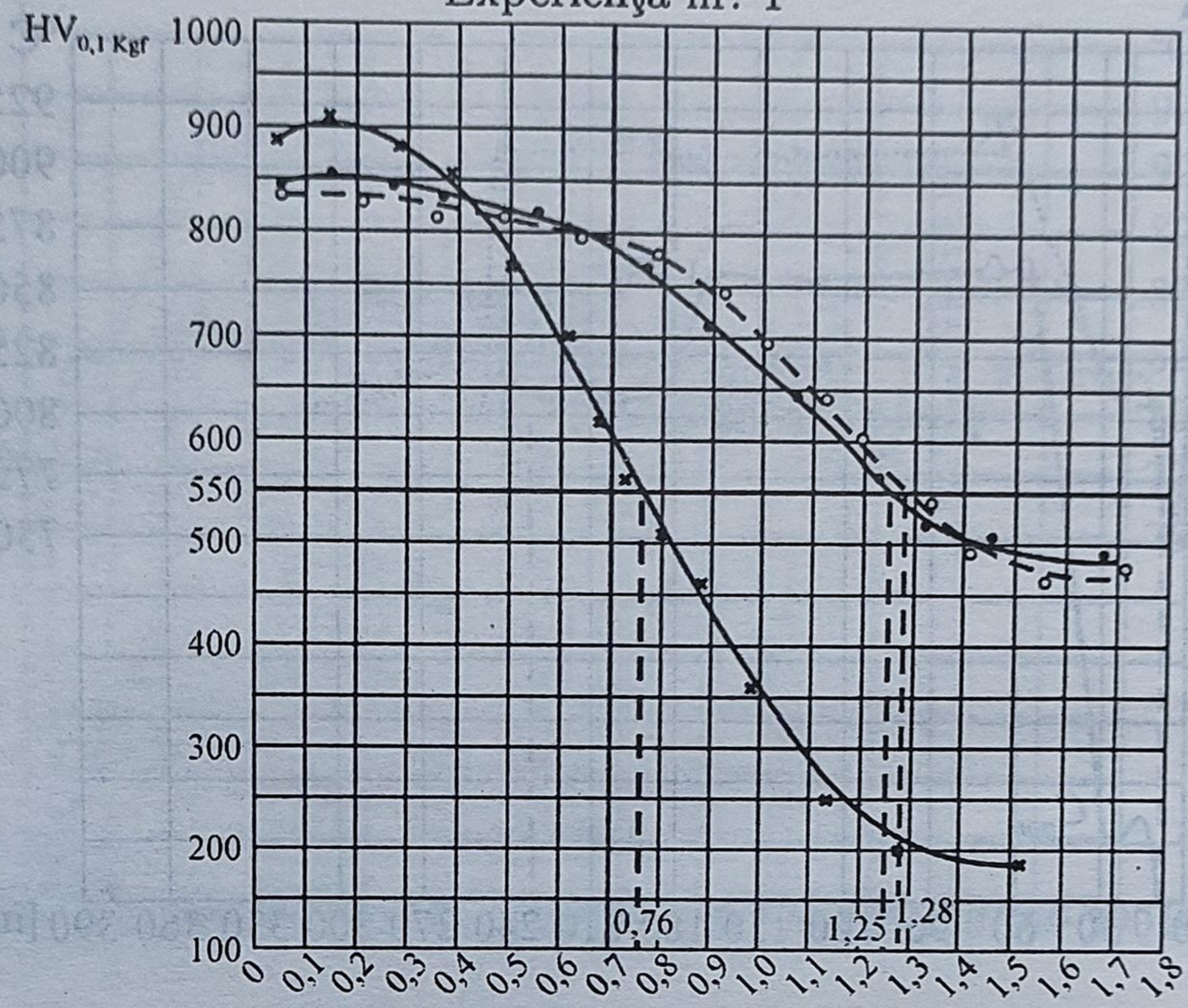
Experienţa nr. 15/Şarja 458/3



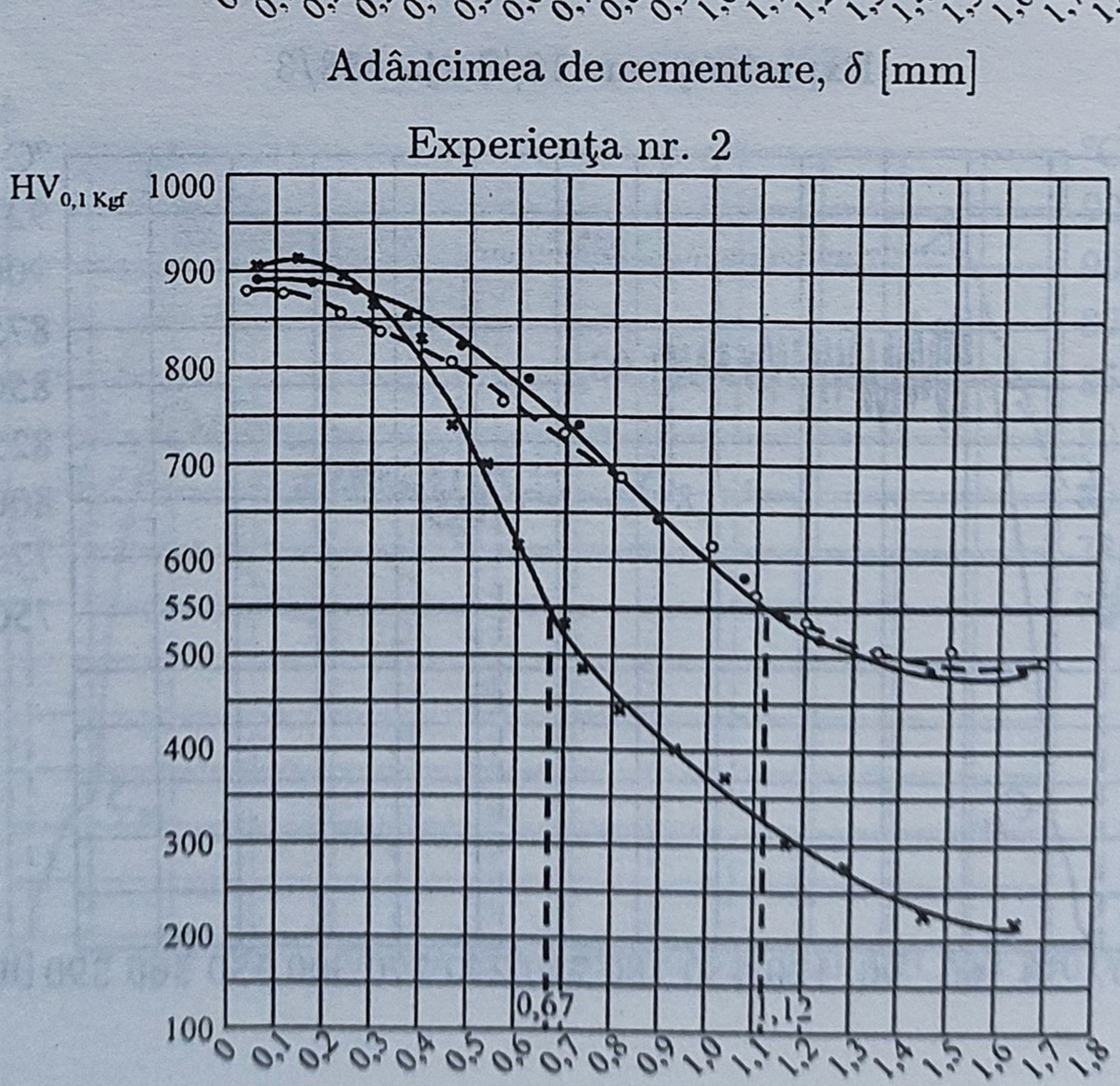
Anexa A2

Curbele de profil de duritate ale probelor experimentale
× OLC10; • 18MnCr10; ∘ 20TiMnCr12

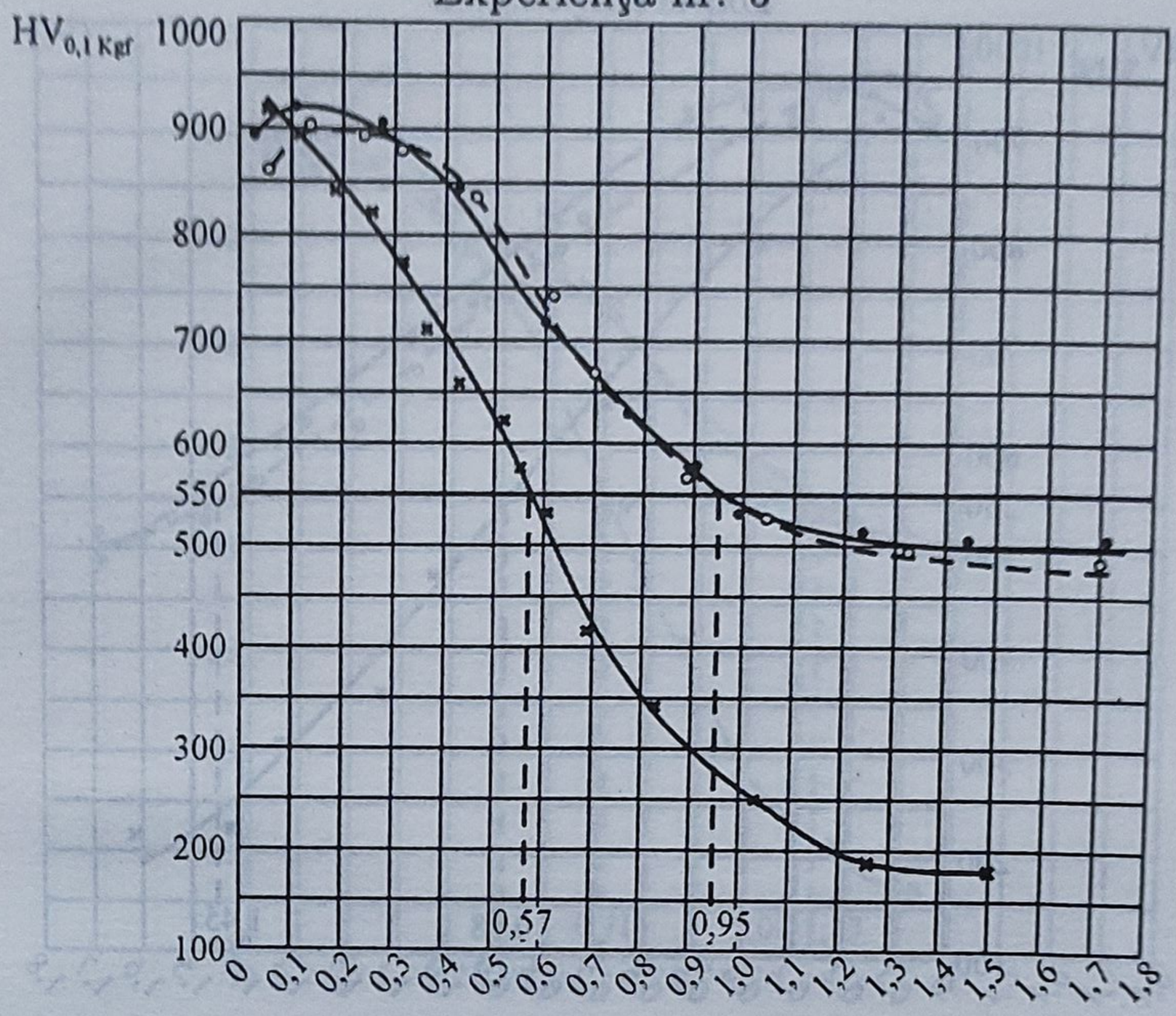
Experienţa nr. 1



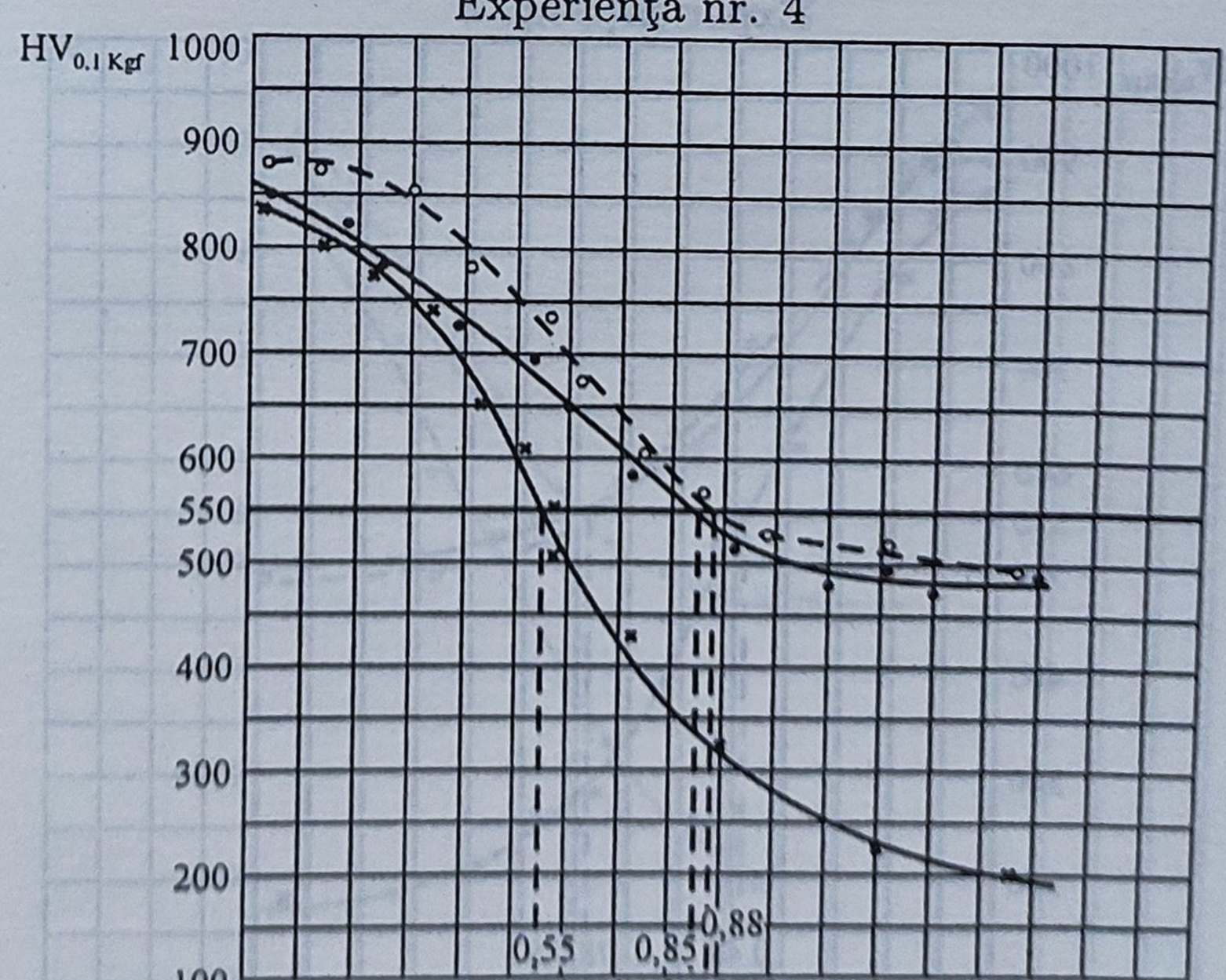
Experienţa nr. 2



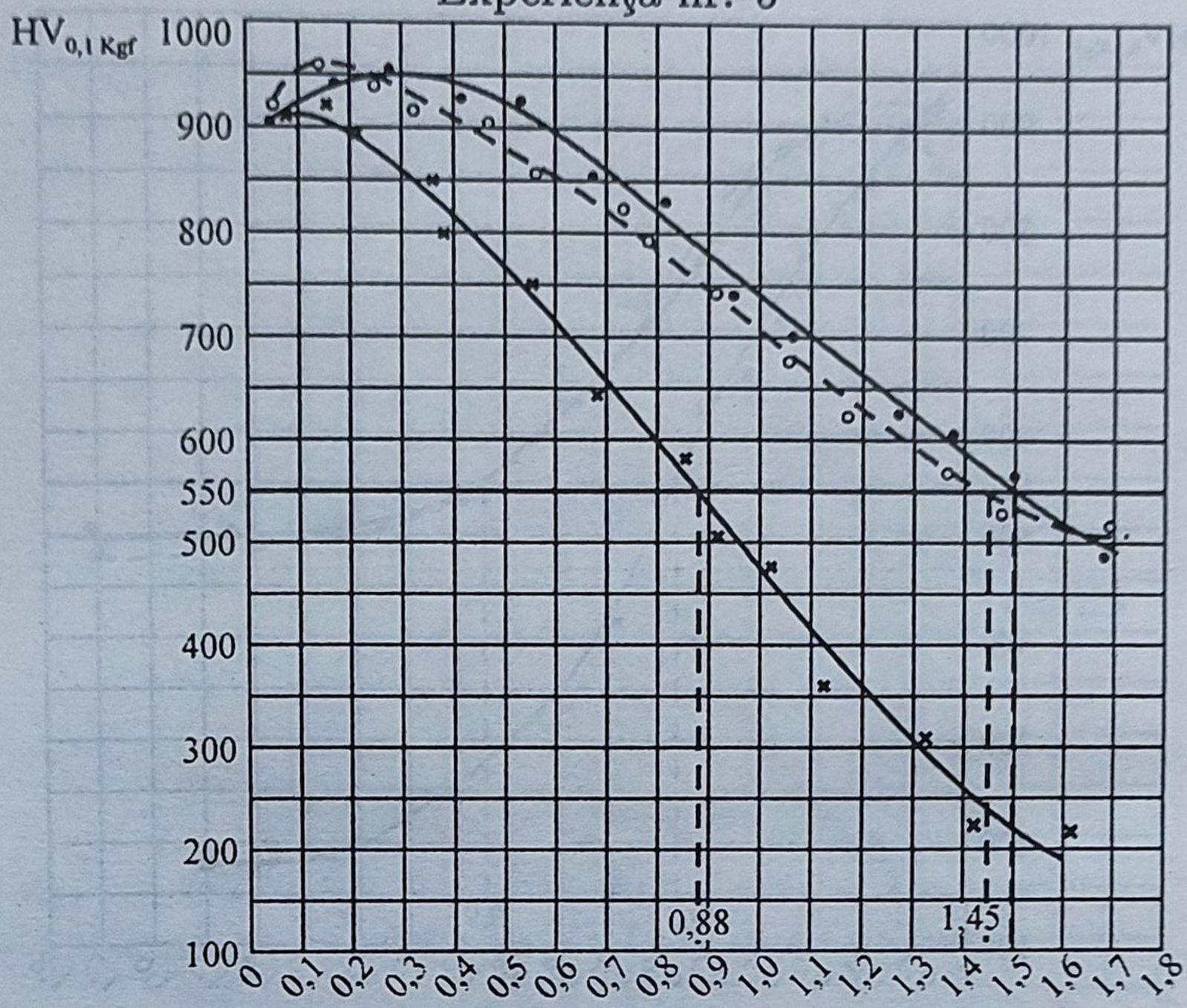
Experienţa nr. 3



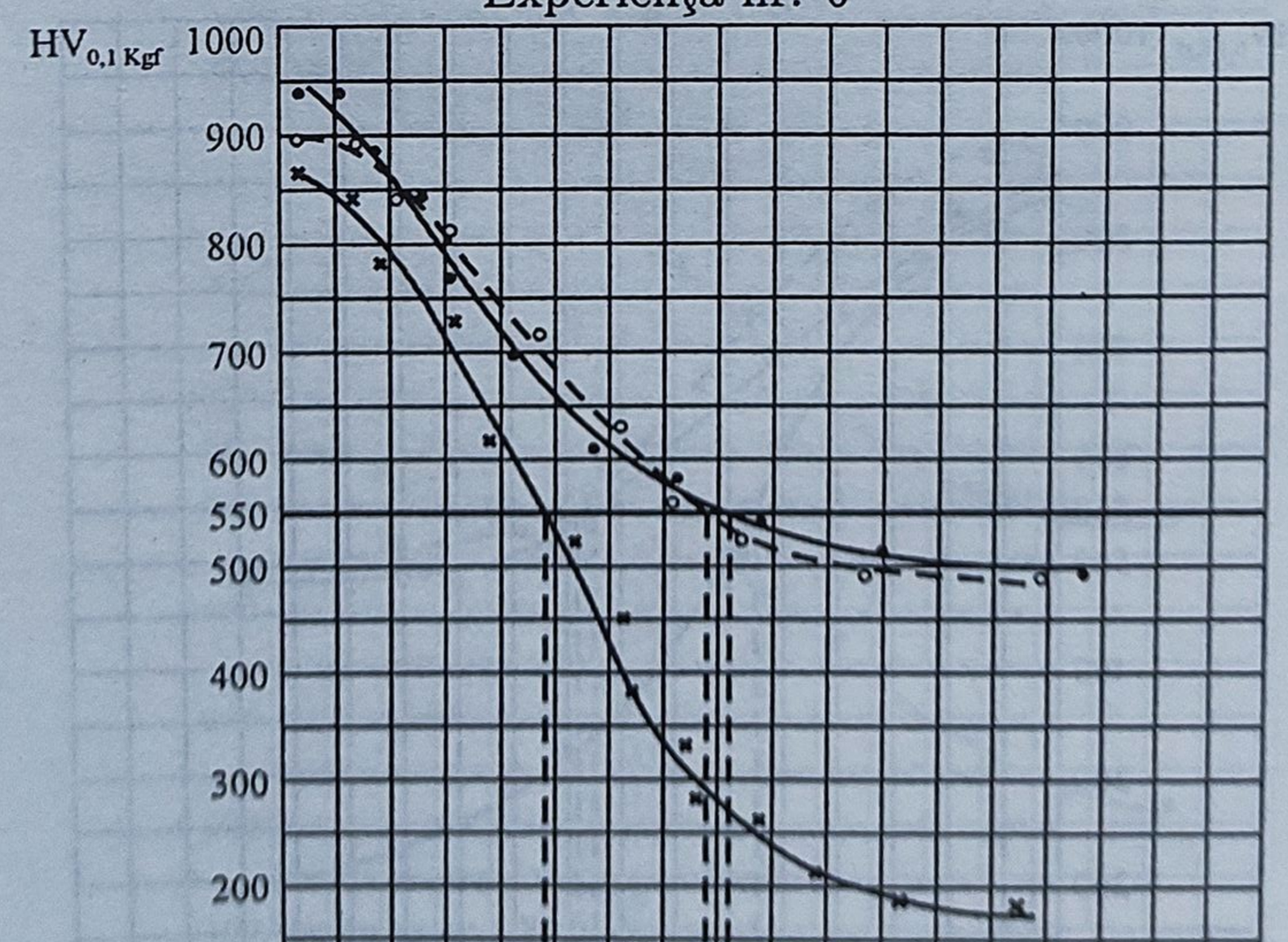
Experienţa nr. 4



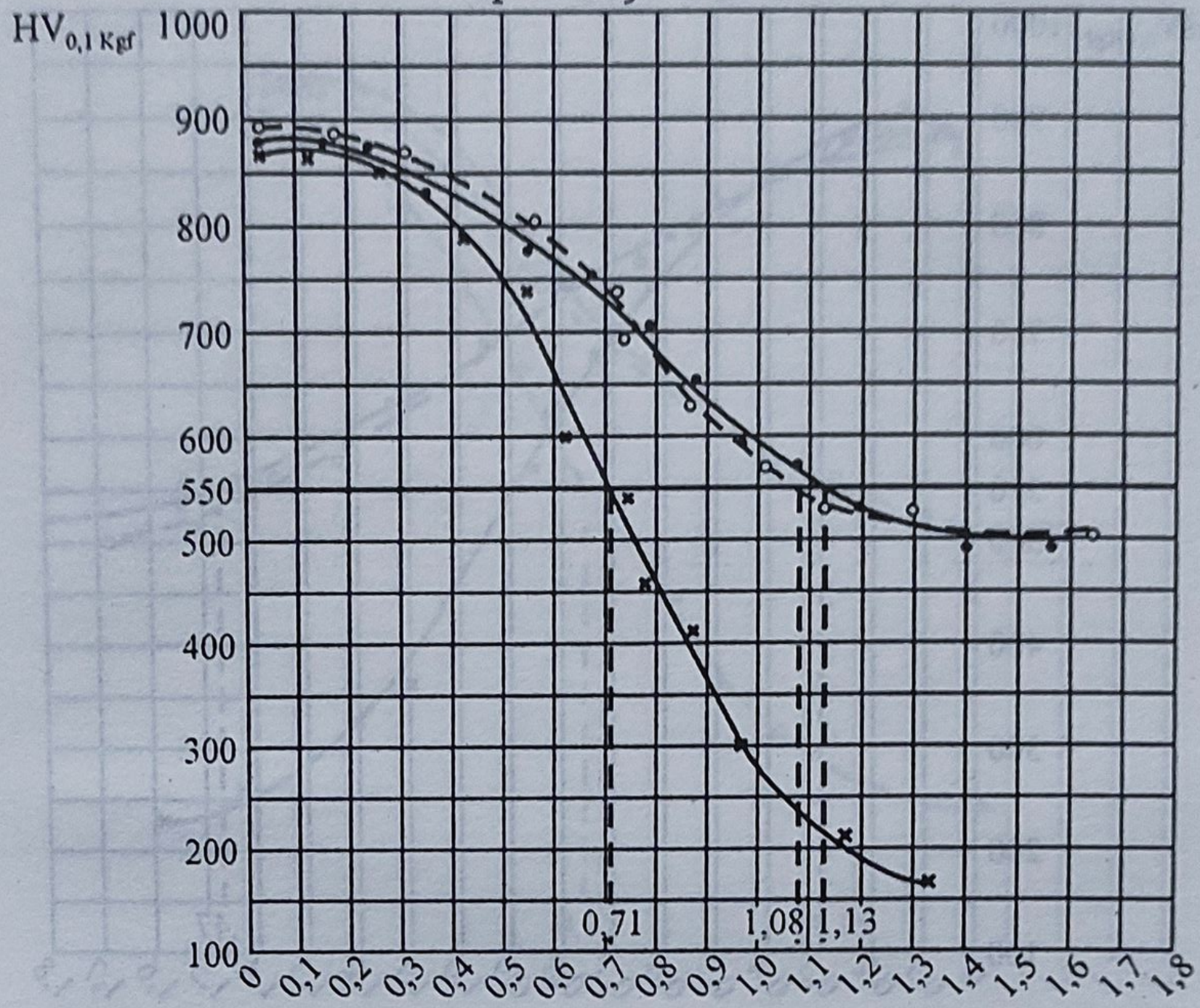
Experienţa nr. 5



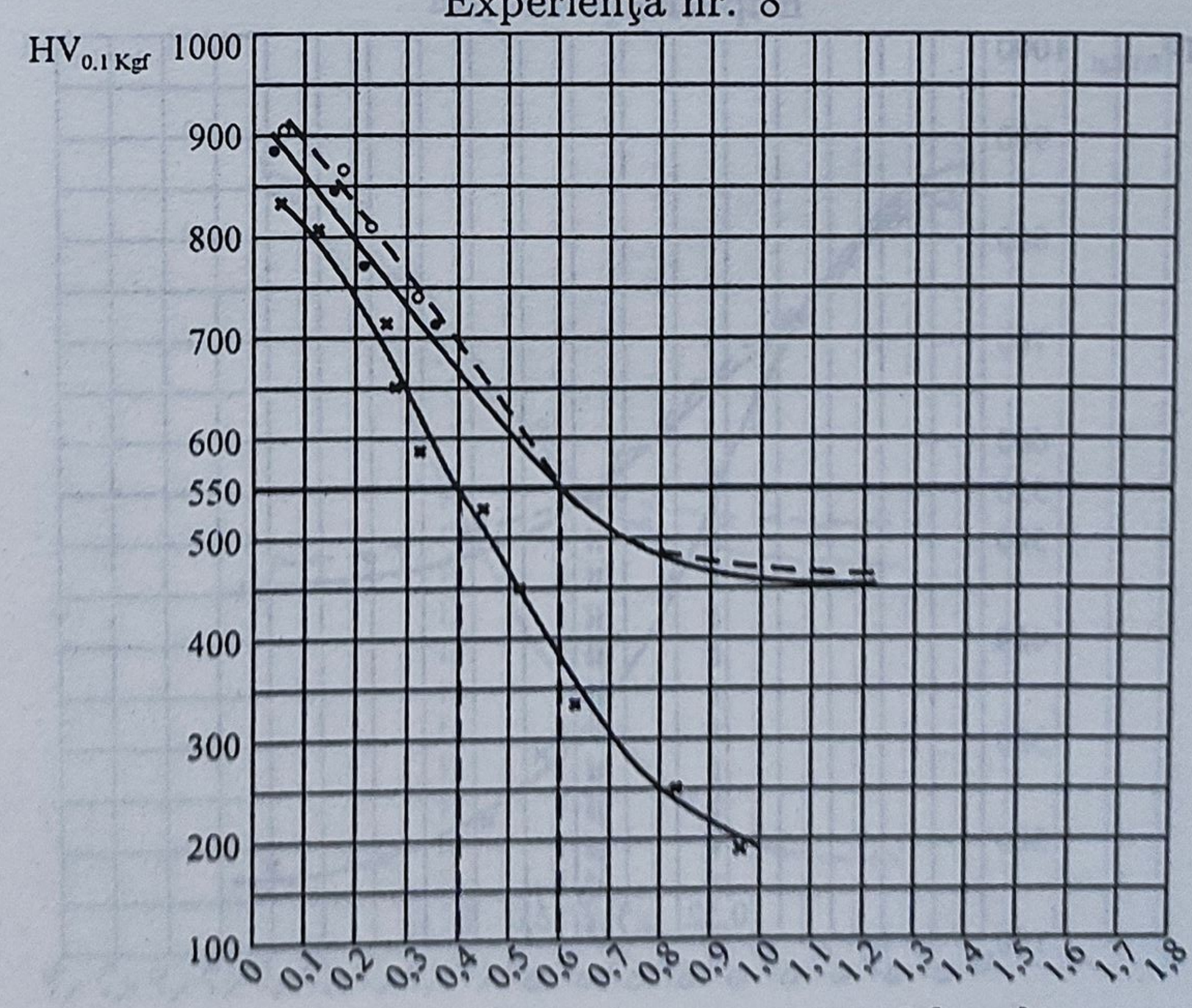
Experienţa nr. 6



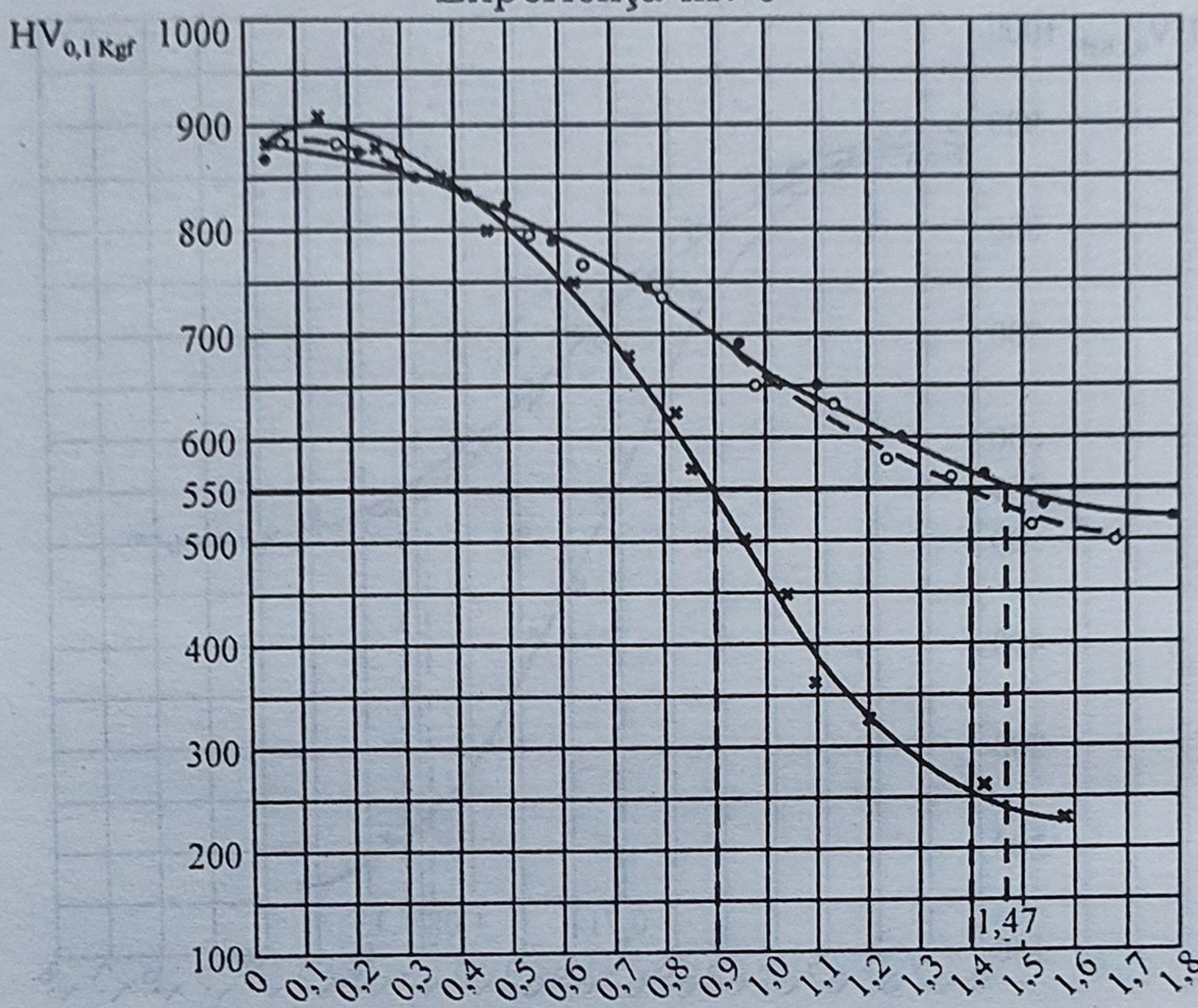
Experienţa nr. 7



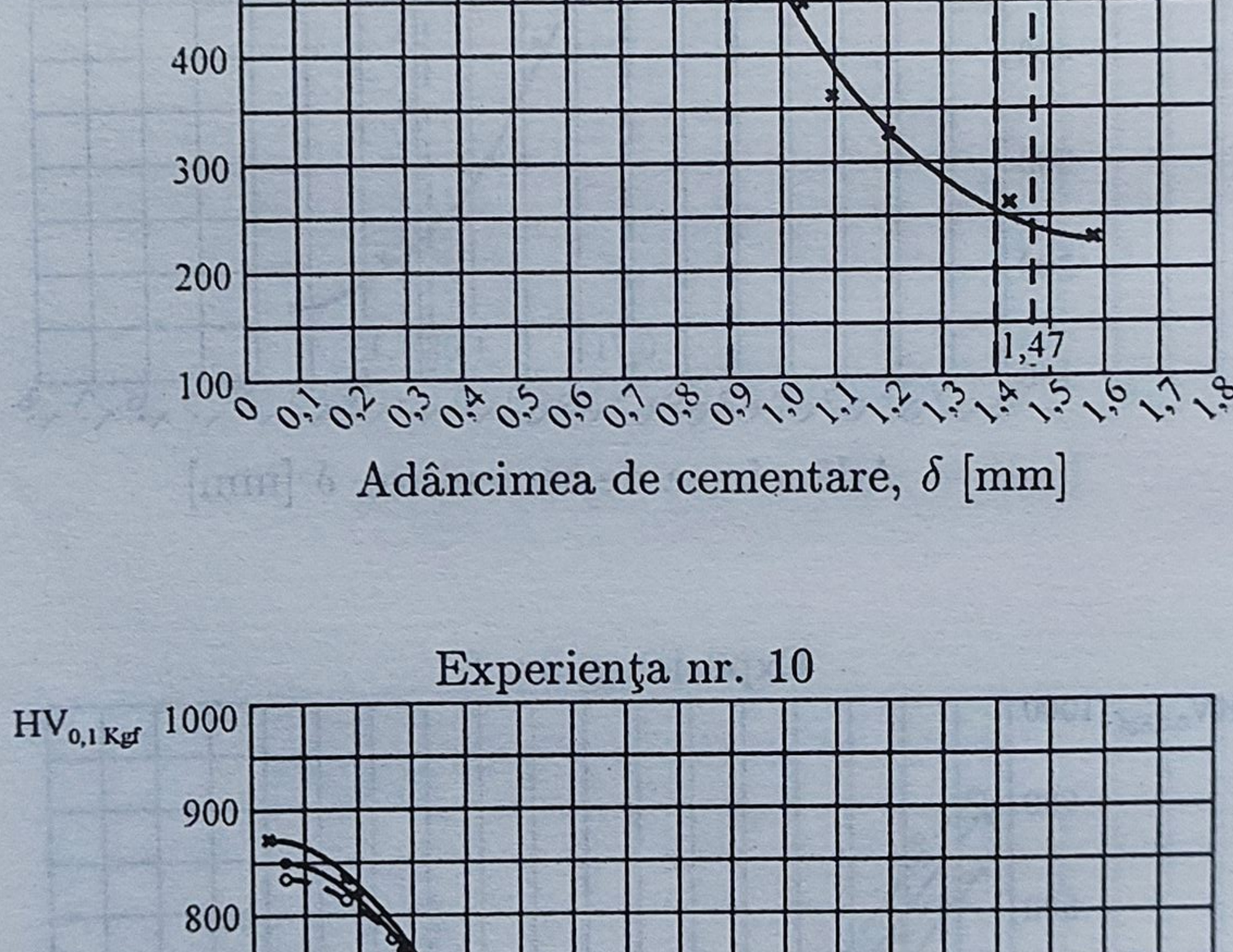
Experienţa nr. 8



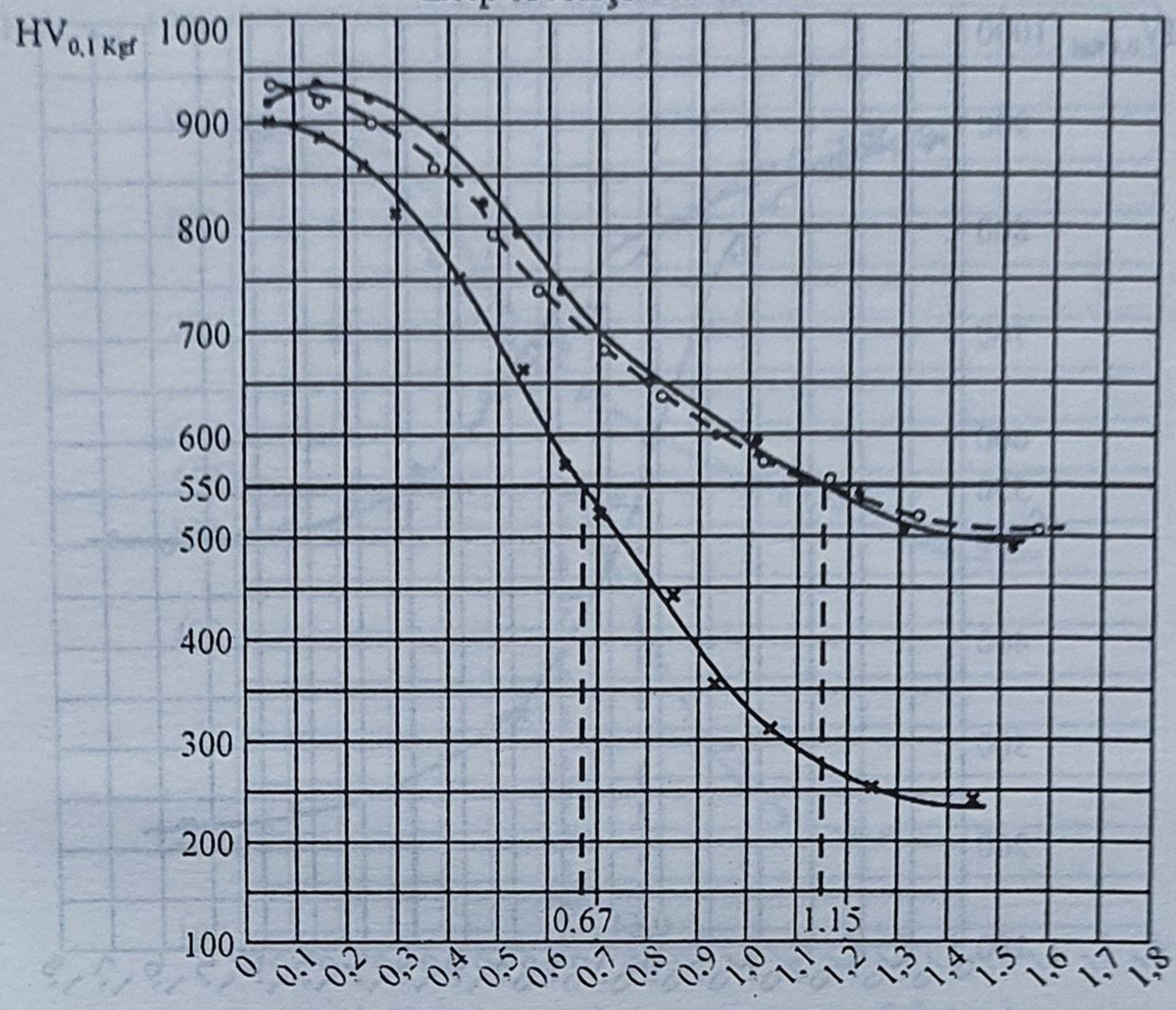
Experienţa nr. 9



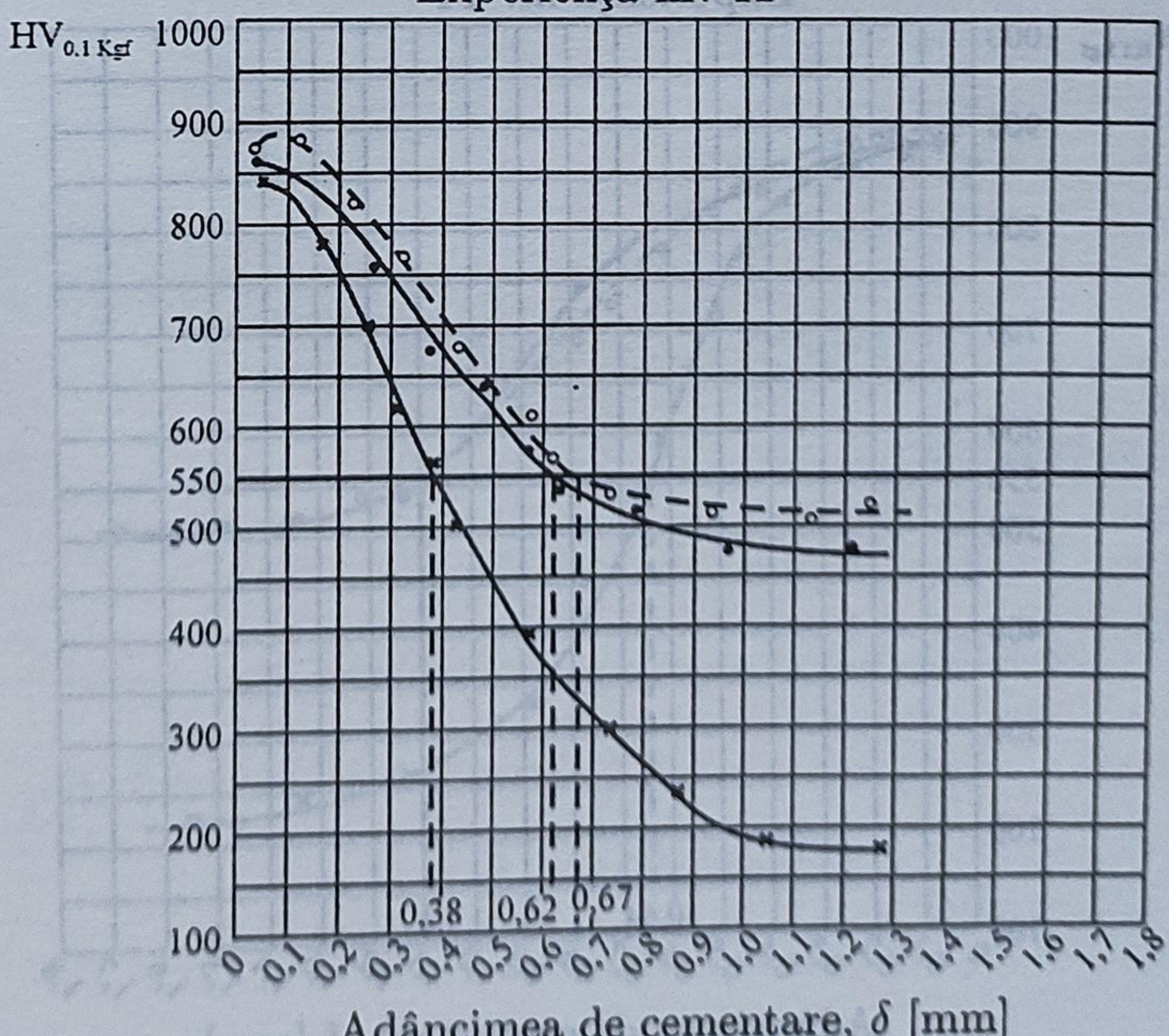
Experienţa nr. 10



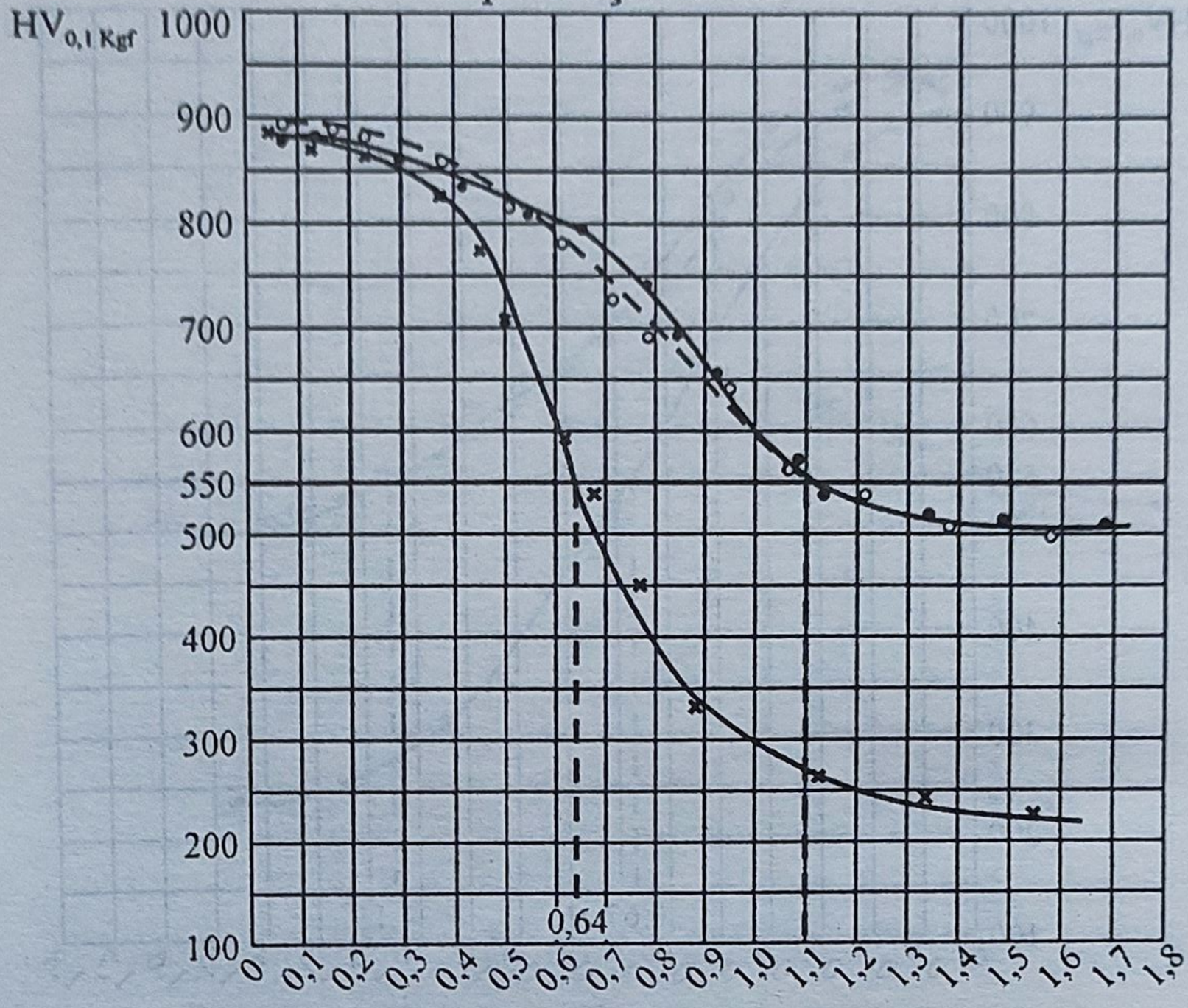
Experienţa nr. 11



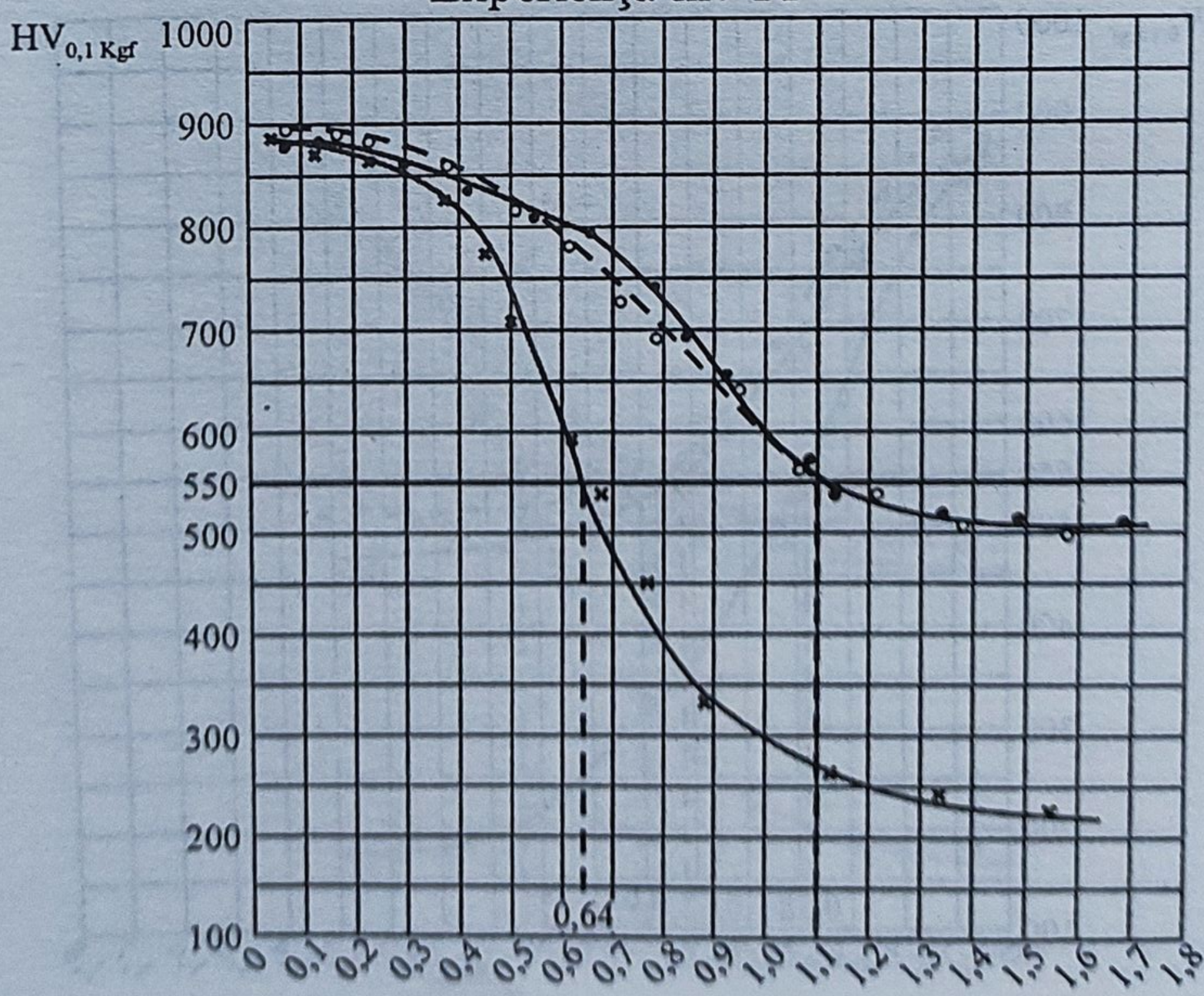
Experienţa nr. 12

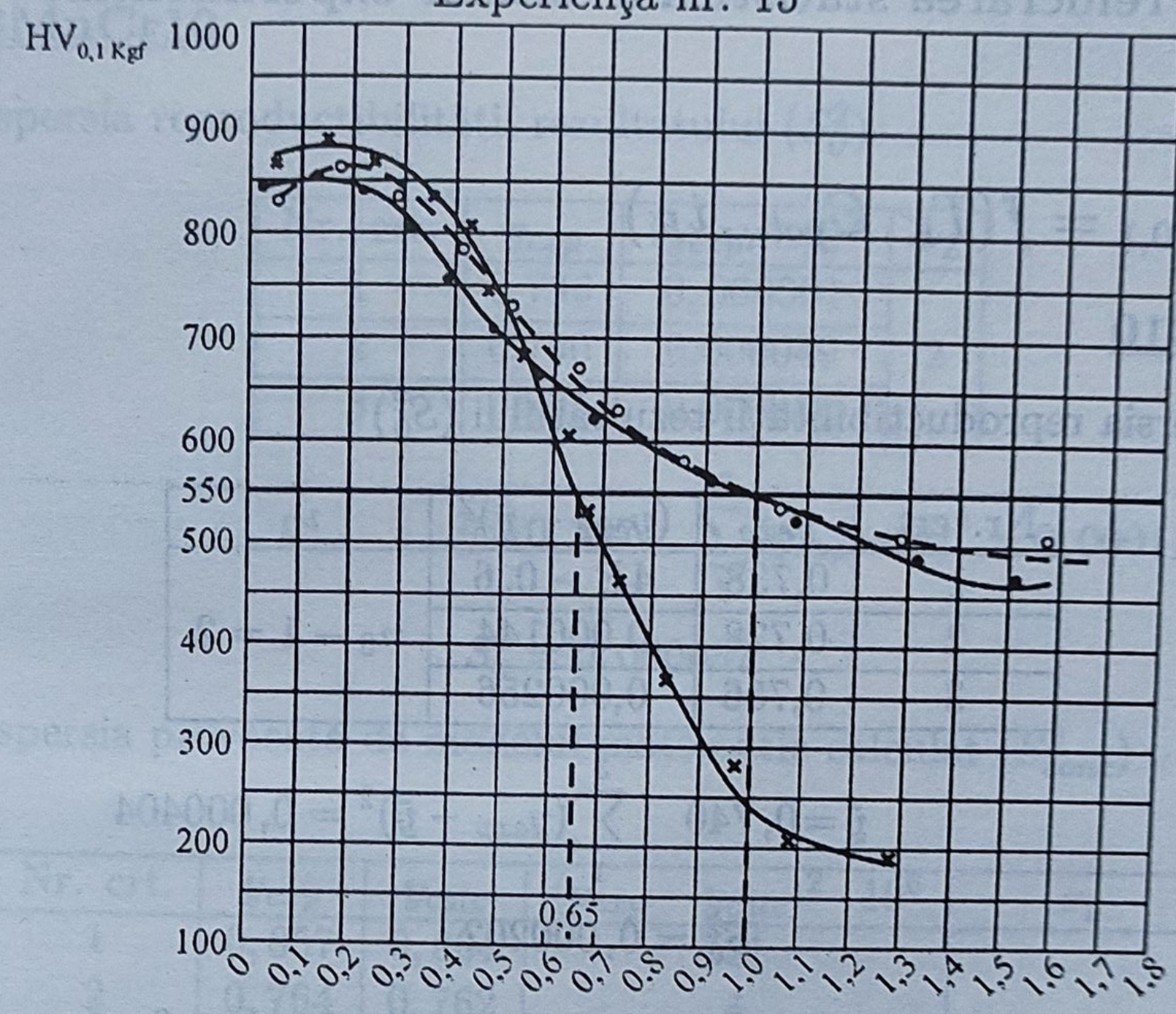


Experienţa nr. 13



Experienţa nr. 14




Experienţa nr. 15
$HV_{0,1\,Kgf}$
1000
900
800
700
600
550
500
400
300
200
100
0.65
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8
Adâncimea de cementare, δ [mm]

Anexa A3
Prelucrarea statistică a datelor experimentale

1 $(\%C)_{0,1} = f(T_K, C_{pot_K}, t_K)$

1.1 OLC10

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	0,738	$4E-0,6$	$n_0 - 1 = 2$
2	0,728	0,000144	
3	0,756	0,000256	

$$\bar{y} = 0,740 \qquad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 0,000404$$

$$S_0^2 = 0,000202$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2 \times 10^6$	$\nu_1 = N - k'$
1	0,788	0,785	9	
2	0,712	0,694	324	
3	0,766	0,785	361	
4	0,695	0,694	1	
5	0,747	0,752	25	
6	0,728	0,727	1	$12 - 3 = 9$
7	0,738	0,752	196	
8	0,704	0,727	529	
9	0,795	0,797	4	
10	0,771	0,772	1	
11	0,688	0,707	361	
12	0,663	0,682	361	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 2173 \cdot 10^{-6}$$

$$S_{conc}^2 = 241,4 \cdot 10^{-6}$$

1.2 18MnCr10

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	0,796	0,000001	
2	0,790	0,000049	2
3	0,805	0,000064	

$$\bar{y}=0,797 \quad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 0,000114$$

$$S_0^2 = 0,000057$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2 \cdot 10^6$	ν_1
1	0,857	0,864	121	
2	0,764	0,762	4	
3	0,826	0,831	25	
4	0,733	0,729	16	
5	0,813	0,813	0	
6	0,804	0,813	81	$12 - 3 = 9$
7	0,777	0,780	9	
8	0,768	0,780	144	
9	0,836	0,848	144	
10	0,847	0,848	1	
11	0,736	0,746	100	
12	0,724	0,746	484	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 1129 \cdot 10^{-6}$$

$$S_{conc}^2 = 125,44 \cdot 10^{-6}$$

1.3 20TiMnCr12

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	0,805	0,000001	
2	0,802	0,000016	2
3	0,811	0,000025	

$$\bar{y} = 0,806 \qquad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 0,000042$$

$$S_0^2 = 0,000021$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2 \times 10^6$	ν_1
1	0,862	0,869	49	
2	0,772	0,771	1	
3	0,833	0,840	49	
4	0,745	0,742	9	
5	0,822	0,814	64	
6	0,812	0,814	4	$12 - 5 = 7$
7	0,790	0,785	25	
8	0,782	0,785	9	
9	0,845	0,843	4	
10	0,855	0,854	1	
11	0,748	0,756	64	
12	0,735	0,745	100	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 379 \cdot 10^{-6}$$

$$S_{conc}^2 = 54,14 \cdot 10^{-6}$$

2 $\delta_{ef} = f(T_k, C_{pot_K}, t_k)$

2.1 OLC10

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2 \cdot 10^4$	ν_2
1	0,64	1	2
2	0,61	4	
3	0,65	4	

$$\bar{y} = 0,63 \qquad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 9 \cdot 10^{-4}$$

$$S_0^2 = 4,5 \cdot 10^{-4}$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2 \cdot 10^6$	ν_1
1	0,76	0,76	0	
2	0,67	0,64	900	
3	0,57	0,62	2500	
4	0,55	0,50	2500	
5	0,88	0,89	100	
6	0,48	0,50	400	$12 - 6 = 6$
7	0,71	0,71	0	
8	0,40	0,41	100	
9	0,90	0,88	400	
10	0,52	0,49	900	
11	0,67	0,72	2500	
12	0,38	0,42	400	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 10700 \cdot 10^{-6}$$

$$S_{conc}^2 = 1783,3 \cdot 10^{-6}$$

2.2 18MnCr10

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2 \cdot 10^3$	ν_2
1	1,10	3,6	2
2	1,02	0,4	
3	1,00	1,6	

$$\bar{y} = 1,04 \qquad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 5,6 \cdot 10^{-3}$$

$$S_0^2 = 2,8 \cdot 10^{-3}$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2 \cdot 10^4$	ν_1
1	1,25	1,27	4	
2	1,12	1,10	4	
3	0,95	0,98	9	
4	0,85	0,81	16	
5	1,50	1,49	1	
6	0,82	0,87	25	$12 - 4 = 8$
7	1,13	1,20	49	
8	0,60	0,59	1	
9	1,47	1,43	16	
10	0,75	0,82	49	
11	1,15	1,26	121	
12	0,62	0,65	9	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 304 \cdot 10^{-4}$$

$$S_{conc}^2 = 38 \cdot 10^{-4}$$

2.3 20TiMnCr12

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2 \cdot 10^3$	ν_2
1	1,10	2,5	2
2	1,08	0,4	
3	1,00	3,6	

$$\bar{y}=1,06 \quad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 6,5 \cdot 10^{-3}$$

$$S_0^2 = 3,25 \cdot 10^{-3}$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2 \cdot 10^6$	ν_1
1	1,28	1,27	100	
2	1,16	1,14	400	
3	0,95	0,98	900	
4	0,88	0,85	900	
5	1,45	1,42	900	
6	0,78	0,84	3600	$12-5=7$
7	1,08	1,12	1600	
8	0,60	0,56	1600	
9	1,40	1,33	4900	
10	0,77	0,77	0	
11	1,15	1,19	1600	
12	0,67	0,63	1600	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 19000 \cdot 10^{-6}$$

$$S_{conc}^2 = 2714,28 \cdot 10^{-6}$$

3 $\%(AR)_{0,1} = f(T_K, C_{pot_K}, t_K)$

3.1 OLC10

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	11,55	0,0324	
2	11,05	0,4624	2
3	12,60	0,7569	

$$\bar{y} = 11,73 \quad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 1,2517$$

$$S_0^2 = 0,6258$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	ν_1
1	14,35	13,96	0,1521	
2	10,50	9,49	1,020	
3	13,15	13,96	0,6561	
4	9,65	9,49	0,0256	
5	12,05	12,5	0,2025	
6	11,10	10,96	0,0196	$12 - 3 = 9$
7	11,50	12,5	1	
8	9,60	10,96	1,8496	
9	15,04	14,74	0,09	
10	13,0	13,19	0,0361	
11	9,40	10,26	0,7396	
12	8,10	8,72	0,3844	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 6,1756$$

$$S_{conc}^2 = 0,686$$

3.2 18MnCr10

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	18,70	0,0081	2
2	18,25	0,1296	
3	18,90	0,0841	

$$\bar{y} = 18,61 \qquad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 0,2218$$

$$S_0^2 = 1109 \cdot 10^{-4}$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2 \cdot 10^4$	ν_1
1	24,58	24,55	9	$12 - 6 = 6$
2	15,77	15,3	2209	
3	20,6	20,9	900	
4	13,8	13,67	169	
5	19,68	19,41	729	
6	18,83	19,41	3364	
7	17,44	16,78	4356	
8	16,5	16,78	784	
9	21,52	21,42	100	
10	23,5	23	2500	
11	14,44	14,78	1156	
12	13,2	13,17	9	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 16285 \cdot 10^{-4}$$

$$S_{conc}^2 = 2714,16 \cdot 10^{-4}$$

3.3 20TiMnCr12

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	21,84	0,1296	2
2	21,20	0,0784	
3	21,40	0,0064	

$$\bar{y} = 21,48 \quad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 0,2144$$

$$S_0^2 = 0,1072$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	ν_1
1	26,80	27,39	0,3481	
2	17,85	18,35	0,25	
3	23,25	24,6	1,8225	
4	15,62	15,56	0,0036	
5	22,24	22,16	0,0064	
6	21,28	22,16	0,7744	$12 - 5 = 7$
7	19,48	19,37	0,0121	
8	18,64	19,37	0,5329	
9	24,30	24,38	0,0064	
10	26,55	26,19	0,1296	
11	16,32	17,15	0,6889	
12	14,95	15,34	0,1521	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 4,727$$

$$S_{conc}^2 = 0,675$$

4 $\delta_{Ox} = f(T_K, C_{pot_K}, t_K)$

4.1 18MnCr10

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	23,3	1,0609	2
2	24,7	0,1369	
3	25,0	0,4489	

$$\bar{y} = 24,33 \qquad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 1,6467$$

$$S_0^2 = 0,823$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	ν_1
1	30,3	29,54	0.577	
2	25,3	25,36	0,0036	
3	22,7	23,29	0,348	
4	18,3	19,12	0,672	
5	28,7	29,81	1,232	
6	24,0	25,09	1,118	$12 - 4 = 8$
7	23,3	23,56	0,067	
8	19,0	18,84	0,025	
9	28,3	28,77	0,220	
10	23,0	24,05	1,102	
11	24,3	24,60	0,09	
12	19,7	19,88	0,032	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 5,556$$

$$S_{conc}^2 = 0,694$$

4.2 20TiMnCr12

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	26,7	0,1369	
2	25,3	1,0609	2
3	27	0,4489	

$$\bar{y} = 26,33 \quad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 1,6467$$

$$S_0^2 = 0,823$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	ν_1
1	32,0	31,3	0,49	
2	26,6	27,03	0,184	
3	25,3	25,63	0,108	
4	20,3	21,35	1,102	
5	30,0	31,29	1,664	
6	25,7	27,04	1,795	$12 - 4 = 8$
7	24,7	25,61	0,828	
8	21,3	21,36	0,0036	
9	29,7	30,59	0,792	
10	25,0	26,34	1,795	
11	26,3	26,31	0,0001	
12	21,7	22,06	0,129	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 8,890$$

$$S_{conc}^2 = 1,111$$

5 $v_{cem} = f(T_K, C_{pot_K}, t_K)$

5.1 OLC10

a) Dispersia reproductibilităţii experimentului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	0,21	$4 \cdot 10^{-6}$	
2	0,20	$64 \cdot 10^{-6}$	2
3	0,212	$64 \cdot 10^{-6}$	

$$\bar{y} = 0,208 \quad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 132 \cdot 10^{-6}$$

$$S_0^2 = 61 \cdot 10^{-6}$$

b) Determinarea concordanţei modelului matematic adoptat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	ν_1
1	0,25	0,25	0	
2	0,22	0,208	$1,44 \cdot 10^{-4}$	
3	0,19	0,207	$2,89 \cdot 10^{-4}$	
4	0,18	0,17	$4 \cdot 10^{-4}$	
5	0,195	0,192	$0,09 \cdot 10^{-4}$	
6	0,32	0,31	$1 \cdot 10^{-4}$	$12 - 6 = 6$
7	0,157	0,144	$1,69 \cdot 10^{-4}$	
8	0,266	0,264	$0,04 \cdot 10^{-4}$	
9	0,2	0,18	$4 \cdot 10^{-4}$	
10	0,346	0,32	$6,76 \cdot 10^{-4}$	
11	0,148	0,155	$0,49 \cdot 10^{-4}$	
12	0,25	0,25	0	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 22,4 \cdot 10^{-4}$$

$$S_{conc}^2 = 3,73 \cdot 10^{-4}$$

$$F_{calc} = 6,12 < F_{0,05;2;6}^{tab} = 19,33$$

model concordant!

5.2 18MnCr10

a) Dispersia reproductibilităţii experimentului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	$\nu_2 = n_0 - 1$
1	0,366	$4,41 \cdot 10^{-4}$	2
2	0,34	$0,25 \cdot 10^{-4}$	
3	0,33	$2,25 \cdot 10^{-4}$	

$$\bar{y} = 0,345 \quad \sum_1 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 6,91 \cdot 10^{-4}$$

$$S_0^2 = 3,45 \cdot 10^{-4}$$

b) Determinarea concordanţei modelului matematic adoptat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	$\nu_1 = N - k'$
1	0,416	0,427	$1,21 \cdot 10^{-4}$	
2	0,37	0,366	$0,16 \cdot 10^{-4}$	
3	0,316	0,32	$0,16 \cdot 10^{-4}$	
4	0,28	0,26	$4 \cdot 10^{-4}$	
5	0,33	0,34	$1 \cdot 10^{-4}$	
6	0,546	0,515	$9,61 \cdot 10^{-4}$	$12 - 5 = 7$
7	0,25	0,238	$1,44 \cdot 10^{-4}$	
8	0,40	0,41	$1 \cdot 10^{-4}$	
9	0,326	0,32	$0,36 \cdot 10^{-4}$	
10	0,50	0,49	$1 \cdot 10^{-4}$	
11	0,255	0,259	$0,16 \cdot 10^{-4}$	
12	0,41	0,43	$4 \cdot 10^{-4}$	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 24,1 \cdot 10^{-4}$$

$$S_{conc}^2 = 3,44 \cdot 10^{-4}$$

$$F_{calc} = 0,997 < F_{0,05;2;7}^{tab} = 19,35$$

model concordant!

5.3 20TiMnCr12

a) Dispersia reproductibilităţii experimentului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	$\nu_2 = n_0 - 1$
1	0,366	$1,96 \cdot 10^{-4}$	
2	0,36	$0,64 \cdot 10^{-4}$	2
3	0,33	$4,84 \cdot 10^{-4}$	

$$\bar{y} = 0,352 \quad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 7,44 \cdot 10^{-4}$$

$$S_0^2 = 3,72 \cdot 10^{-4}$$

b) Determinarea concordanţei modelului matematic adoptat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	$\nu_1 = N - k'$
1	0,426	0,4257	$9 \cdot 10^{-8}$	
2	0,386	0,379	$0,49 \cdot 10^{-4}$	
3	0,326	0,324	$0,04 \cdot 10^{-4}$	
4	0,29	0,278	$1,44 \cdot 10^{-4}$	
5	0,32	0,308	$1,44 \cdot 10^{-4}$	
6	0,52	0,496	$5,76 \cdot 10^{-4}$	$12 - 4 = 8$
7	0,24	0,207	$10,89 \cdot 10^{-4}$	
8	0,40	0,395	$0,25 \cdot 10^{-4}$	
9	0,31	0,28	$9 \cdot 10^{-4}$	
10	0,51	0,468	$17,64 \cdot 10^{-4}$	
11	0,255	0,235	$4 \cdot 10^{-4}$	
12	0,446	0,42	$6,76 \cdot 10^{-4}$	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 57,71 \cdot 10^{-4}$$

$$S_{conc}^2 = 7,21 \cdot 10^{-4}$$

$$F_{calc} = 1,938 < F_{0,05;2;8}^{tab} = 19,37$$

model concordant!

6 $R_m = f(T_K, C_{pot_K}, t_K)$

6.1 OLC10

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	538	2084,83	$n_0 - 1 = 2$
2	630	2147,39	
3	583	0,43	

$$\bar{y} = 583,66 \qquad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 4232,66$$

$$S_0^2 = 2116,33$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{comp}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	$\nu_1 = N - k'$
1	606	583,66	499	
2	560	583,66	559,8	
3	601	583,66	300,67	
4	541	583,66	1819,87	
5	796	683,9	12620,27	
6	567	483,4	6988,9	$12 - 3 = 9$
7	586	585,4	0,36	
8	554	581,91	778,97	
9	670	634,66	1248,9	
10	529	532,66	13396,5	
11	605	634,66	879,71	
12	599	532,66	4400,99	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 43493,94$$

$$S_{conc}^2 = 4832,66$$

6.2 18MnCr10

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	1286	1494,59	
2	1382	3287,87	$3 - 1 = 2$
3	1306	348,19	

$$\bar{y} = 1324,66 \qquad \sum_{1}^{3}(y_{exp} - \bar{y})^2 = 5130,66$$

$$S_0^2 = 2565,33$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{comp}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	$\nu_1 = N - k'$
1	1375	1324,66	2534,1	
2	1352	1324,66	747,47	
3	1390	1324,66	4269,31	
4	1293	1324,66	1002,35	
5	1190	1260,9	5026,8	
6	1300	1388,4	7814,56	$12 - 2 = 10$
7	1268	1260,9	50,41	
8	1414	1388,4	655,36	
9	1165	1260,9	9196,8	
10	1233	1388,4	24149,1	
11	1274	1260,9	171,61	
12	1460	1388,4	5126,5	

$$\sum_{1}^{12}(y_{exp} - y_{calc})^2 = 60744,37$$

$$S_{comp}^2 = 6074,43$$

6.3 20TiMnCr12

a) Dispersia reproductibilităţii rezultatului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	ν_2
1	1358	2466,11	$3 - 1 = 2$
2	1458	3062,51	
3	1397	32,03	

$$\bar{y} = 1402,66 \qquad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 5560,66$$

$$S_0^2 = 2780,33$$

b) Dispersia provocată de modelul matematic calculat (S_{comp}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	$\nu_1 = N - k'$
1	1424	1402,66	455,39	$12 - 2 = 10$
2	1414	1402,66	128,59	
3	1401	1402,66	2,75	
4	1337	1402,66	4311,2	
5	1382	1349	1089	
6	1407	1456,28	2428,5	
7	1293	1349	3136	
8	1446	1456,28	105,67	
9	1337	1349	144	
10	1421	1456,28	1244,6	
11	1304	1349	2025	
12	1471	1456,28	216,67	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 15287,3$$

$$S_{comp}^2 = 1528,73$$

7 $(HV5)_{0,1\,\mathrm{mm}} = f(T_K, C_{pot_K}, t_K)$

7.1 OLC10

a) Dispersia reproductibilităţii experimentului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	$\nu_2 = n_0 - 1$
1	794	64	2
2	776	100	
3	788	4	

3

$$\bar{y} = 786 \qquad \sum_1 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 168$$

$$S_0^2 = 84$$

b) Determinarea concordanţei modelului matematic adoptat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	$\nu_1 = N - k'$
1	820	786	1156	
2	768	786	324	
3	804	786	324	
4	752	786	1156	
5	800	807, 37	54, 31	
6	768	764, 63	11, 35	$12 - 3 = 9$
7	810	807, 37	6, 91	
8	754	764, 63	112, 99	
9	817	785, 12	1016, 33	
10	820	786, 88	1096, 93	
11	776	829, 62	2875, 10	
12	690	742, 38	2743, 66	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 10877,58$$

$$S_{conc}^2 = 1208,62$$

7.2 18MnCr10

a) Dispersia reproductibilităţii experimentului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	$\nu_2 = n_0 - 1$
1	806	25	2
2	797	16	
3	800	1	

$$\bar{y} = 801 \qquad \sum_{1}^{3} (y_{exp} - \bar{y})^2 = 42$$

$$S_0^2 = 21$$

b) Determinarea concordanţei modelului matematic adoptat (S_{conc}^2)

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2 \cdot 10^4$	$\nu_1 = N - k'$
1	788	790,13	4,53	
2	811	811,87	0,75	
3	798	790,13	61,93	
4	812	811,87	0,0169	
5	797	796,75	0,0625	
6	807	805,25	3,06	$12 - 3 = 9$
7	797	796,75	0,0625	
8	808	805,25	7,56	
9	787	785,88	1,25	
10	788	794,38	40,70	
11	807	807,62	0,38	
12	818	816,12	3,53	

$$\sum_{1}^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 123,83$$

$$S_{conc}^2 = 13,759$$

7.3 20TiMnCr12

a) Dispersia reproductibilităţii experimentului (S_0^2)

Nr. crt.	y_{exp}	$(y_{exp} - \bar{y})^2$	$\nu_2 = n_0 - 1$
1	798	29,16	2
2	792	0,36	
3	788	21,16	

$$\bar{y} = 792,6 \qquad \sum_1^3 (y_{exp} - \bar{y})^2 = 50,68$$

$$S_0^2 = 25,34$$

b) Determinarea concordanţei modelului matematic adoptat (S^2_{conc})

Nr. crt.	y_{exp}	y_{calc}	$(y_{exp} - y_{calc})^2$	$\nu_1 = N - k'$
1	784	781,87	4,53	$12 - 3 = 9$
2	806	803,35	7,02	
3	794	781,87	147,13	
4	809	803,35	31,92	
5	792	787,98	16,16	
6	805	797,22	60,52	
7	794	787,98	36,24	
8	805	797,22	60,52	
9	783	777,23	33,29	
10	786	786,47	0,22	
11	804	798,73	27,77	
12	814	807,97	36,36	

$$\sum_1^{12} (y_{exp} - y_{calc})^2 = 461,68$$

$$S^2_{conc} = 51,29$$

Anexa A4

Microstructuri tipice ale zonei de oxidare internă superficială, ale stratului cementat subfacial (la 0,1 mm) şi ale miezului probelor experimentale

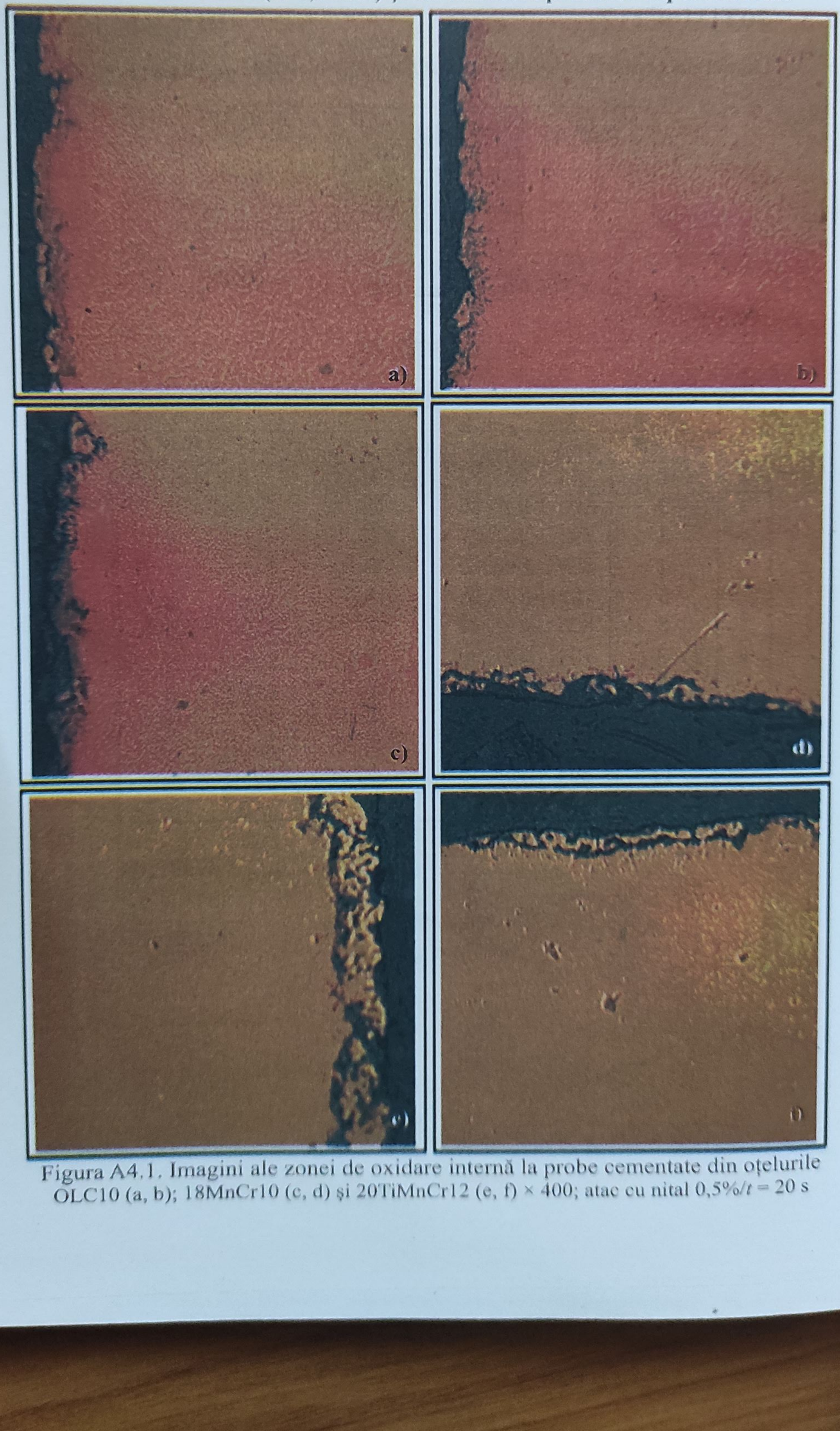


Figura A4.1. Imagini ale zonei de oxidare internă la probe cementate din oţelurile OLC10 (a, b); 18MnCr10 (c, d) şi 20TiMnCr12 (e, f) × 400; atac cu nital 0,5%/*t* = 20 s

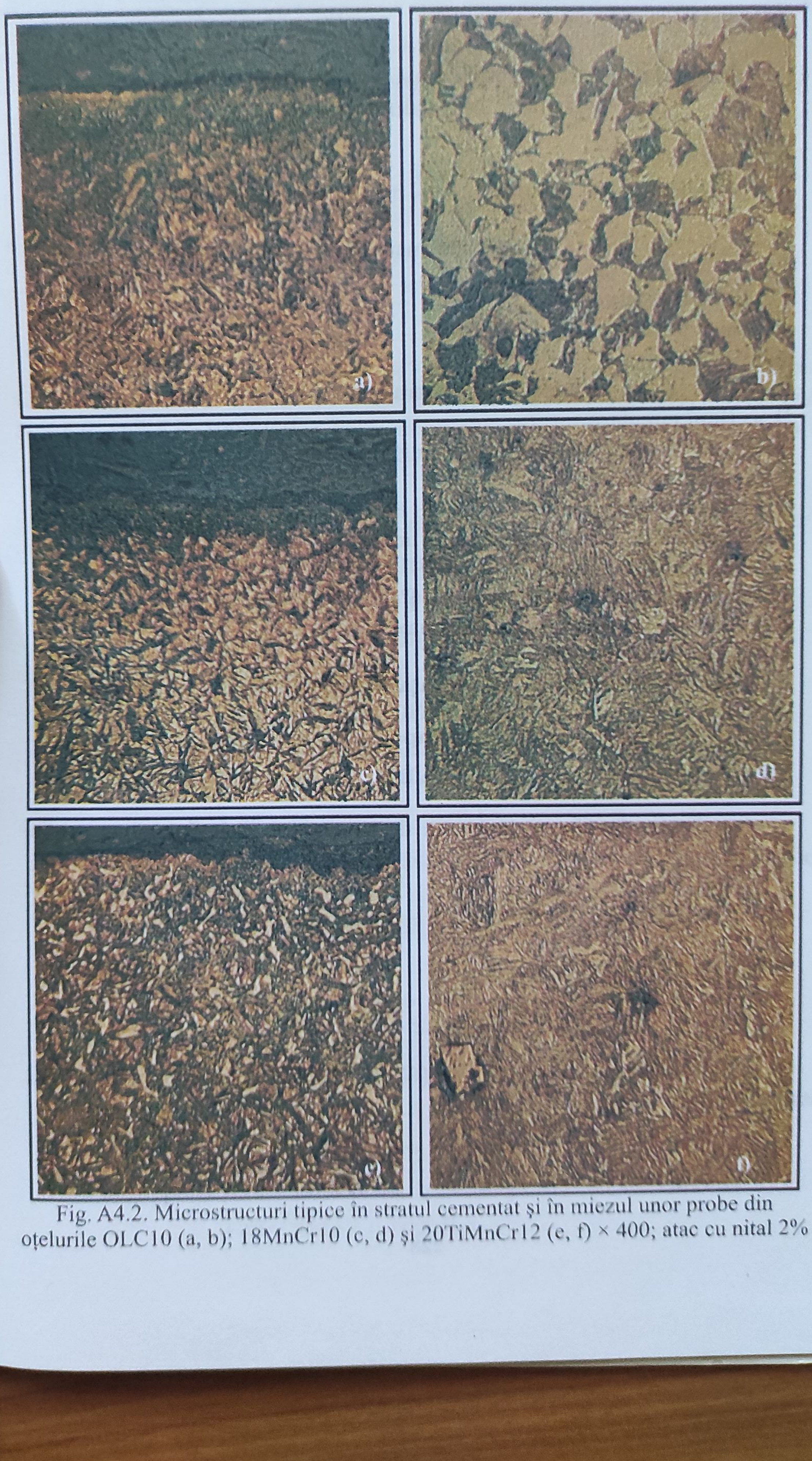


Fig. A4.2. Microstructuri tipice în stratul cementat și în miezul unor probe din oțelurile OLC10 (a, b); 18MnCr10 (c, d) și 20TiMnCr12 (e, f) × 400; atac cu nital 2%

Anexa A5
Algoritm pentru realizarea unui software destinat estimării efectelor cementării

$HV = f(\%C)$;
$HV = f(\text{distanţa de la suprafaţa produsului cementat})$

Date intrare

- Compoziţie chimică oţel;
- Diametrul echivalent, $Dech.$ cm;

Relaţii echivalare:
$Dech. = 1,1 \cdot h$ (pentru secţiune pătratică, h este latura secţiunii);
D secţiuni circulare;
$D = 1,33 \cdot h$ pentru secţiuni dreptunghiulare cu $b \geq 1,5h$;

- Intensitatea răcirii, H;
- Duritatea efectivă, HRC_{ef} $(52,5HRC)$;
- Adâncimea de cementare efectivă impusă, δ_{ef}, cm;
- Coeficient de difuziune, D, cm^2/s;
- Temperatura de austenitizare, T_A $[°C]$;
- Durata de austenitizare, t_A $[h]$ (maxim 0,5 h);
- Temperatura de carburare, T_K, K;
- Concentraţia de carbon la suprafaţa stratului cementat, $C_s = 0,8\%$.

Etape

START

1° Calculează distanţa echivalentă de la capătul răcit frontal al probei Jominy, E

$$E = Dech^{(0,755-0,0003Dech)} - Dech\frac{H - 0,25}{3H - 0,25} \quad [\text{cm}];$$

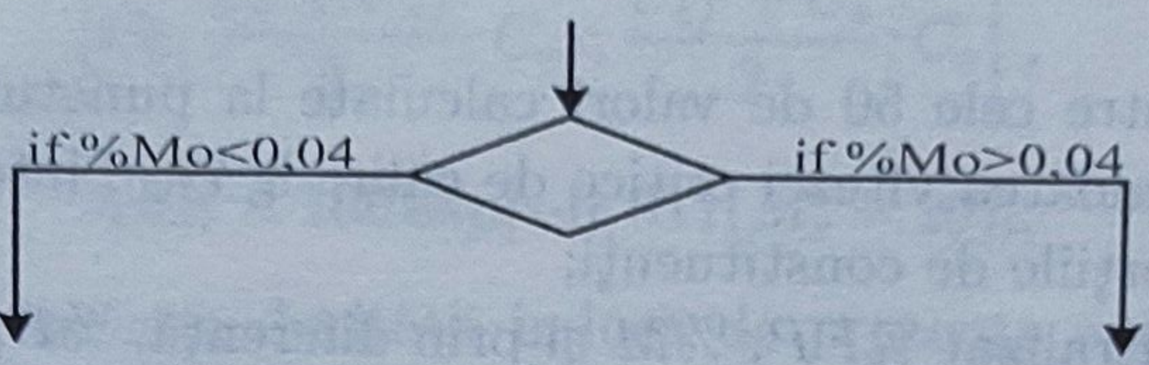
2° Calculează factorul de aliere, S

$$S = 21\text{Mn} + 22\text{Cr} + 7\text{Ni} + 33\text{Mo};$$

3° Calculează concentraţia efectivă (C_{ef}) a carbonului, corespunzătoare durităţii efective

$$C_{ef_{52,5HRC(550HV)}} = \left[\frac{(68,5 - S) + (15,47\sqrt{E} - 1,1E)}{102}\right]^2;$$

4° Calculează parametrul austenitizării, P_A;



$$P_A = \left[\frac{1}{T_A+273} - 1,961\cdot 10^{-5}\ln t_A\right]^{-1} \qquad P_A = \left[\frac{1}{T_A+273} - 1,095\cdot 10^{5}\ln t_A\right]^{-1}$$

5° Calculează logaritmul vitezelor critice de răcire $\log v_{700}$ pentru procentele de constituenţi: $100\%M$, $90\%M$, $50\%M$, $10\%M$, $1\%M$, $1\%FP$, $10\%FP$, $50\%FP$, $90\%FP$, $100\%FP$ şi concentraţii ale carbonului între concentraţia în suprafaţă şi respectiv în miez $\left(C \in \left[Cm; \frac{Cm+C_{ef}}{2}, C_{ef}, \frac{C_{ef}+C_S}{2}, C_S\right]\right)$;

$$V_{Cr_{700_{100\%M}}} = 9,81 - (4,62\%\text{C} + 0,78\%\text{Mn} + 0,41\%\text{Ni} + 0,80\%\text{Cr} + \\ + 0,66\%\text{Mo} + 0,0018P_A);$$

$$V_{Cr_{700_{90\%M}}} = 8,76 - (4,04\%\text{C} + 0,86\%\text{Mn} + 0,36\%\text{Ni} + 0,58\%\text{Cr} + \\ + 0,97\%\text{Mo} + 0,0010P_A);$$

$$V_{Cr_{700_{50\%M}}} = 8,20 - (3,0\%\text{C} + 0,79\%\text{Mn} + 0,57\%\text{Ni} + 0,67\%\text{Cr} + \\ + 0,94\%\text{Mo} + 0,0012P_A);$$

$$V_{Cr_{700_{10\%M}}} = 9,80 - (3,9\%\text{C} - 0,54\%\text{Mn} + 2,45\sqrt{\%\text{Mn}} + 0,46\%\text{Ni} + \\ + 0,50\%\text{Cr} + 1,16\%\text{Mo} + 0,0020P_A);$$

$$V_{Cr_{700_{1\%M}}} = 8,56 - (1,50\%\text{C} + 1,84\%\text{Mn} + 0,78\%\text{Ni} + 1,24\%\text{Cr} + \\ + 1,46\%\text{Mo} + 0,0020P_A);$$

$$V_{Cr_{700_{1\%FP}}} = 10,55 - (4,80\%\text{C} + 0,80\%\text{Mn} + 0,72\%\text{Ni} + 1,07\%\text{Cr} + \\ + 1,58\%\text{Mo} + 0,0026P_A);$$

$$V_{Cr_{700_{10\%FP}}} = 9,06 - (4,11\%\text{C} + 0,90\%\text{Mn} + 0,60\%\text{Ni} + 1\%\text{Cr} + \\ + 2\%\text{Mo} + 0,0013P_A);$$

$$V_{Cr_{700_{50\%FP}}} = 8,04 - (3,40\%\text{C} + 1,15\%\text{Mn} + 0,96\%\text{Ni} + 1\%\text{Cr} + \\ + 2\%\text{Mo} + 0,0007P_A);$$

$$V_{Cr_{700_{90\%FP}}} = 8,40 - (2,80\%\text{C} + 1,51\%\text{Mn} + 1,03\%\text{Ni} + 1,10\%\text{Cr} + \\ + 2\%\text{Mo} + 0,0014P_A);$$

$$V_{Cr_{700_{100\%FP}}} = 8,56 - (1,50\%\text{C} + 1,84\%\text{Mn} + 0,78\%\text{Ni} + 1,24\%\text{Cr} + \\ + 2\%\sqrt{\%\text{Mo}} + 0,0020P_A);$$

6° Calculează viteza critică de călire V_{700} şi respectiv logaritmul acesteia
$V_{700} = 1,8 \cdot 10^6 \cdot E^{-1,41}$ $[°C/h]$
$\lg V_{700}$

7° Identifică între cele 50 de valori calculate la punctul **5°** intervalele în care se regăseşte valoarea vitezei critice de călire $\lg V_{700}$; interpolează valoarea şi determină proporţiile de constituenţi;

8° Afişează centralizat $\%FP$, $\%M$ şi prin diferenţă, $\%B$;

9° Calculează pentru diferite proporţii ale carbonului

$$\left[C_m; \frac{C_m + C_{ef}}{2}; C_{ef}; \frac{C_{ef} + C_s}{2}; C_s\right]$$

durităţile constituenţilor, martensită, bainită, ferită + perlită;

$$\begin{aligned} HV_M &= 902,6\%\mathrm{C} + 26,68 \lg V_{700} + 121,156 \\ HV_B &= 185\%\mathrm{C} + 330\%\mathrm{Si} + 153\%\mathrm{Mn} + 144\%\mathrm{Cr} + 65\%\mathrm{Ni} + 191\%\mathrm{Mo} + \\ &\quad +(89+53\%\mathrm{C}-55\%\mathrm{Si}-22\%\mathrm{Mn}-20\%\mathrm{Cr}-10\%\mathrm{Ni}-33\%\mathrm{Mo}) \lg V_{700} - 323 \\ HV_{FP} &= (1329\%\mathrm{C}^2 - 744\%\mathrm{C} + 15\%\mathrm{Cr} + 4\%\mathrm{Ni} + 135,4) \lg V_{700} + 3300\%\mathrm{C} - \\ &\quad -5343\%\mathrm{C}^2 - 437; \end{aligned}$$

10° Calculează duritatea globală, $HV_{amestec}$ pentru diferite valori ale concentraţiei carbonului

$$HV_{amestec} = \%FP \cdot HV_{FP} + \%B \cdot HV_B + \%M \cdot HV_M;$$

11° Trasează $HV_{am} = f(\%\mathrm{C})$;

12° Pentru o valoare impusă adâncimii efective de cementare, δ_{ef}, determină durata de cementare, t_K, din relaţia

$$C_{ef} = C_0 \left[\frac{0,79\sqrt{D \cdot t_K} - 0,24\delta_{ef}}{\delta_{ef}}\right] (C_S - C_0);$$

13° Pentru diferite valori ale timpului de menţinere la carburare în intervalul $(0; t_k]$, determină corelaţia $C_\delta = f(\delta)$, pentru $\delta \in (0, \delta_{ef}]$,

$$C_\delta = C_0 \left[\frac{0,79\sqrt{D \cdot t_K} - 0,24\delta}{\delta}\right] (C_s - C_0)$$

14° Calculează M_s pentru diferite proporţii ale carbonului, între C_0 şi C_s pentru $\left[C_0; \frac{C_0 + C_{ef}}{2}; C_{ef}; \frac{C_{ef} + C_s}{2}; C_s\right]$;

$$M_s = 548 - 440\%\mathrm{C} - (14\%\mathrm{Si} + 26\%\mathrm{Mn} + 11\%\mathrm{Cr} + 14\%\mathrm{Ni} + 9\%\mathrm{Mo})$$

15° Calculează proporţia de austenită reziduală pentru

$$\left[C_0; \frac{C_0 + C_{ef}}{2}; C_{ef}; \frac{C_{ef} + C_s}{2}; C_s\right],$$

$$\%AR = 100 \exp[-0,011(M_s - 20)];$$

16° Calculează variaţia durităţii indusă de prezenţa austenitei reziduale, pentru diferite proporţii ale carbonului $\left[C_0; \frac{C_0 + C_{ef}}{2}; C_{ef}; \frac{C_{ef} + C_s}{2}; C_s\right]$;

$$\Delta HV = \frac{\%AR}{0,10 + 0,015\%AR}$$

17° Calculează valoarea corectată a durităţii, $HV_{corectat}$

$$HV_{corectat} = HV_{am} - \Delta HV;$$

18° Trasează dependenţa $HV_{corectat} = f(\%C)$ pentru conţinutul de carbon în limitele $[C_0, C_s]$;

19° Coroborează datele etapelor a 13-a şi a 18-a şi trasează $HV_{corectat} = f(\delta)$.

STOP

Bibliografie

Capitolul 1

[1] Raiţes, V.B.: *Tehnologhiia himiko-termiceskoi obrabotki na masinno-stroitelnîh zavodah*, Maşinnostroienie, 1965.

[2] Michel, F.: *Das Aufkohlen von Stahl mit flüssigen Kohlenwasserstoffen*, Vortrag auf dem XII Härterei-Kolloquium, Stuttgart-Essen, 1957.

[3] Davis, L. Raymond: *New Insights Into Carburizing and Control of Carbon Potential*, în: "Metal Progress", v. 96, nr. 5, 1969, p. 99-112.

[4] Brunzel, A. ş.a.: *Avtomaticeskoe regulirovanie potenţiala ugleroda pri gazovoi ţementaţii*, în "Metallov i term. obr.", nr. 11, 1962, p. 41-45.

[5] Wyss, U.: *Principe de la cementation gazeuse et du recuit en atmosphère protectrice selon un nouveau procéde par instillation*, Communication presentée au 9-ème Colloque International de l' Institut für Härterei Technik, Lausanne, 28-30 mai 1982.

[6] Wyss, U: *Gas carburizing by the "Drip Feed" Method in Switzerland*, în "Metal Progress", v. 83, nr. 1, 1963.

[7] Béguin, C.: *L' utilisation du méthanol craqué comme atmosphère protectrice*, în "Trait. thérmique", 154 (1981), p. 53-60.

[8] Chaussin, C.: *Sonde à oxigéne*, în "Trait. thérmique", nr. 159 (1981), p. 51-54.

[9] Mehl, R.: *Régulation des atmosphères par sonde à oxigéne*, în "Trait. thérmique", nr. 146 (1980), p. 25-31.

[10] *** *Travaux de la comission sonde O_2*, în "Trait. thermique", nr. 283, 1990, p. 55-59.

[11] *** *Comission ATTT "Sondes à oxygène"*, Synthèse des travaux, în "Trait. thermique", nr. 268, 1993, p. 27-32.

[12] Wyss, U.: *Grundlagen des Eisensatzhärtens*, în "Härterei-Technische Mitteilungen", nr. 1, 1990.

[13] *Carburizing and Carbonitriding*, ASM, Ohio, 1977, p. 14-15.

[14] Montevecchi, I.: AIM-XV Convegno Nazionale, Bologna, June, 1972.

[15] Heat Treating.

[16] Ban Ya, Su, Elliot, J.F., Chipman, J.: în "Metallurg. Trans.", vol. 1, 1970, May, p. 1313-1320.

[17] Blumenthal, N.R.: *Carrier gas content, Key to quality in carburizing*, în "Advanced Materials and Processes", (7), 1994.

[18] Gunnarson, S.: *Einfluss von legierungsstoffen auf der C-Gehalt von aufgekohlten Einsatzstählen*, în "Härt. Tech. Mitt.", 22 (1967), 4, p. 292-295.

[19] Neumann, F., Person, B.: *Beitrag zur Metallurgie der Gasaufkohlung*, în "Härt. Tech. Mitt.", 23 (1968), 4, p. 296-310.

[20] Sauer, K.H., Lucas, M., Grabke, H.J.: *Kohlenstofflösiekheit, Legierungsfaktoren und maximale Löslichkeit in "Einsatzstählen bei* 950°C, în "Härt. Tech. Mitt.", 43 (1988)1, p. 45-53.

[21] Moiseev, B.A., Brunzel, Iu.M., Şvarţman, L.A.: *Termodinamiceskaia activnosti ugleroda pri revrastaţionnom nauglerojivanii*, în "Metallov i term. obrab. metallov", nr. 1, 1974, p. 21-26.

[22] Hoffmann, R., Neumann, F.: *Gedanken zum Kohlenstoffübergang bei Auf-kohlen von Stahl*, în "14 Intern. Gespräch über Wärmebehandlungfragen", Salzburg, 15-17 mai, 1992.

[23] Pavlassoglu, J.: *Matematisch und Computer-Bestimmung der Gas auf Kohlungsparameter-Kohlenstoffpotential, Kohlenstoff diffusion Koeffizient und Reackiongeschwindigkeit*, în "Härt. Tech. Mitt." (1979), 1, p. 14-23.

[24] Borgiani, C., Marchi-Ricci, F.M.: *Study of Kinetics and Mathematical Model of Carburizing Process*, Comunicare la Congresul IFHT, Warşovia, 1990, p. 713-723.

[25] Kaczala, P., Peugeut, P.Y., Meynet, G.: *Étude thermogravimétrique du comportament à la cémentation gazeuse d' aciers* CD4-NC6-MC5. *Influence de l' atmosphère de cementation*, în "Traitement thérmique", 72 (1973), p. 33-40.

[26] *Heat Treating*, nr. 4, 1960, p. 21-28.

[27] Neumann, F., Wyss, U.: *Aufkohlungswirkung von Gasgemischen im System* $H_2/CH_4/H_2O - CO/CO_2/N_2$, în "Härt. Tech. Mitt.", 25 (1970)4, p. 253-266.

[28] Hirschheimer, L.R.: *The Mathematical Basis for Carburizing Process*, în "Proceedings of the Second Interna Conf. on Carburizing and Nitriding with Atmospheres", 6-8 dec., 1995, Cleveland, Ohio.

[29] Collin, R., Gunnarson, S., Thulin, D.: *Ein matematische Modell zur Berechnung von Aufkohlungsprofilen bei der Gasaufkohlung*, în "Härt. Tech. Mitt.", 21 (1970), 1.

[30] Lahtin, Iu.M., Arzamasov: *Himikotermiceskaia obrabotka metallov*, Metallurghiia, Moscova, 1985.

[31] Kölbl, H., Roberg, H.: *Kalorimetrische Messungen der Chemiesorption Wärmen von Gasemischen*, în "Ber. Busenges", 75 (1971), nr. 10, p. 1100-1104.

[32] *** *Termiceskaia obrabotka v masinnostroienii*, Spravocinik, Maşinnostroienie, Moscova, 1980.

[33] Smithells, Collin, J.: *Metals Refference Book*, Fourth Edition, Butterworths, London, 1967, p. 656.

[34] Eckstein, H.J.: *Technologie der Wärmebehandlung von Stahl*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1987.

[35] Wünning, J.: *Grundlagen der rechnergestenerten Aufkohlung*, AWT Seminar, Darmstadt, 1989.

[36] Beguin, C.: *L' utilisation du metanol craqué comme atmosphère protectrice*, în "Trait. thermique", 154, 1981, p. 53-60.

[37] Wyss, U., Hoffmann, R., Neumann, F.: *Grundsatgliche Voraussetzungen für die Verringerung des Gasverbrauches bei geregelten Gausaufkohlung*, 18 Internat. Konf. über Wärmebehandlung der Werkstoffe, Detroit, mai, 1980.

[38] Hoffmann, R.: *Les défauts evitables et inevitables du reglage de la carburation à gaz au moyen des systems automatiques*, 18 Intern. Conf. sur les Trait. Thermiques des metaux, Detroit, mai, 1980.

[39] Wyss, U., Hoffmann, R.: *Exigens fondamentales pour une reduction de la consommation de gaz cementant*, în "Trait. thermique", 151, 1981.

[40] Wünning, J.: *Schichtwachstum bei Sättigungs - und Gleichgewichts - aufkohlungsverfahren*, în "Härt. Tech. Mitt.", vol. 39 (nr. 2) 1984, p. 50-54.

[41] Kozlovskii, I.S.: *Metod rasciota dlitelnosti ţementaţii pri Kombinirovanniħ ţiclas*, în "Metallov i term. obr. metallov", nr. 10, 1965, p. 7-11.

[42] Kozlovskii, I.S.: *Himiko-termiceskaia obrabotka şesteren Maşinostroienie*, Moskva, 1970.

[43] Gherţriken, S.D., Dehtiar, I.Ia.: *Diffuzia v metallah i splavah v tverdoi faze*, G.I.F.M.L., Moskva, 1970.

[44] Kiparisov, S.S., Levinskii, In.V.: *Vnutrenee o Kislenie i azotirovanie splavov*, 1*zd Metallurghiia*, Moskva, 1979.

[45] Kozlovskii, I.S. ş.a.: *Vnutrennoe okislenie leghiuruişcih elementov v endotermiceskoi atmosfere*, în "Metallov i term. obrabotka metallov", nr. 3, 1967.

[46] Edenhofer, B.: *Progress in the Technology and Application of in situ Atmospheres in Hardening and Case-Hardening Furnaces*, în "Proceedings of the Second Intern. Conf. on Carburizing and Nitriding", 6-8 dec. 1995, Cleveland-Ohio.

[47] Climax Molybdenum Company: *Atlas (Hardenability of Carburized Steels)*, SUA, 1960.

[48] Murry, G.: în "Mem. Scient. Rev. Met.", nr. 12, 1971, p. 816-827.

[49] Jatczak, C.F.: *Determining Hardenability from Composition*, în "Metal Progress", vol. 100, nr. 3, sept. 1971, p. 60-65.

[50] Wyss, U.: *Kohlenstoff-und Härteverlauf in der Einsatzhärtungsschicht verschieden legierter Einsatzstähle*, în "Härt. Tech. Mitt.", 43 (1988), 1.

[51] Wyss, U., Weissohn, K.H.: *Profil des teneurs en carbone et des duretés dans la couche cémentée*, în "Trait. thermique", 242, 90, p. 57-62.

[52] Roempler, D., Weissohn, K.H.: *Kohlenstoff und Härteverlauf in der Einsatzhärtungsschicht-Zusatzmodul für Diffusionrechner*, în AWT-Tagung "Einsatzhärten", 12-14 April 1989, Darmstadt.

[53] Just, E.: *Formules de trempabilité*, în "Härt. Tech. Mitt.", 23, 1986, p. 85-100.

[54] Bussmann, A.: *Definition des mathem. Modells*, CET, 1999.

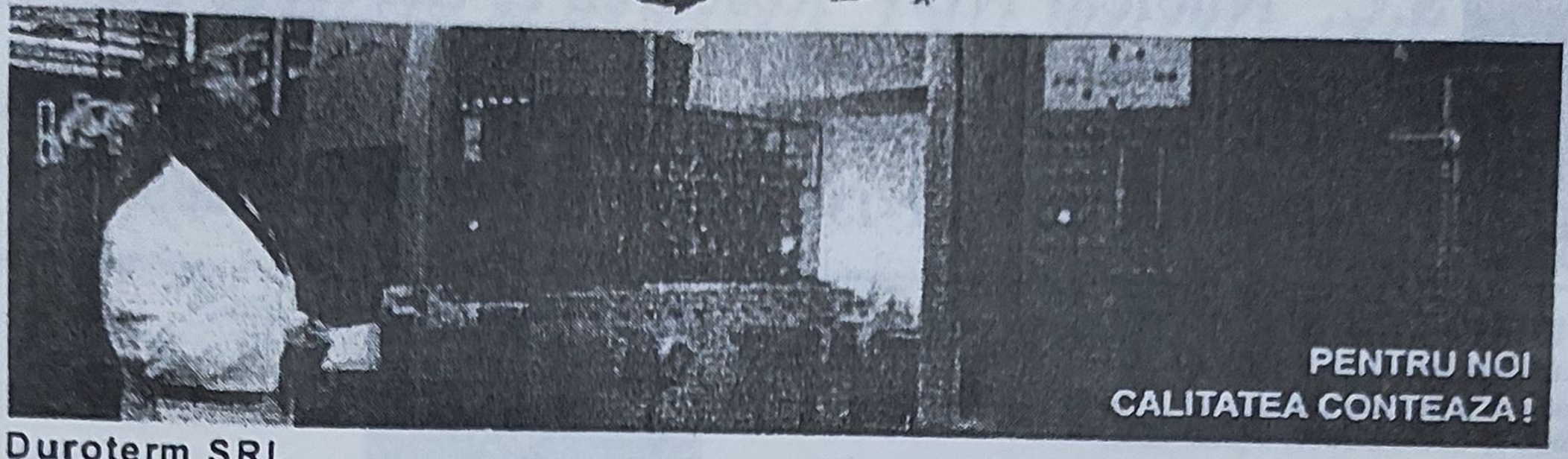
[55] Maynier, Ph., Dollet, J., Bastien, P.: *Hardenability Concepts with Applications to Steel*, în AIME, 1978 p. 163-177 şi 518-545.

[56] Carsi, M., de Andrés, M.P.: *Prediction of Melt-Hardenability from Composition*, Symposium IFHT, Varşovia, 1990.

Capitolul 2

[57] Taloi, D.: *Bazele teoretice ale optimizării proceselor din metalurgia neferoasă*, Litografia IPB, Bucureşti, 1976.

[58] Taloi, D., Florian, E., Bratu, C., Berceanu, E.: *Optimizarea produselor metalurgice*, EDP, Bucureşti, 1983.



Duroterm SRL

Firma privata cu un scop precis: Efectuarea de servicii in domeniul metalurgic, in folosul si spre satisfactia clientilor. Firma a luat fiinta la 01.05.1999 ca urmare a deru-larii de catre SC FAUR SA a unui program propriu de restructurare, avand la baza conceptul de divizare si separare a tuturor activitatilor sale colaterale.

SC DUROTERM SRL este o firma cu capital privat.

Activitatea principala este efectuarea serviciilor in domeniul Tratamentelor Termice si Termochimice, dar executa si:

- piese turnate in coji obtinute cu modele usor fuzibile;
- piese matritate dupa incalzirea prin inductie cu CIF;
- acoperiri metalice: zincare electrochimica, brunare, cromare dura, nichelare, fosfatare, cuprare si cadmiere.
- semifabricate forjate si forjate in matrita.

Gama de Activitati

1.Tratamente termice: Normalizare, calire, revenire, recoacere pentru imbunatatirea prelucrabilitatii, recoacere pentru detensionare, incalzire pentru fretare, calire si imbatrinire artificiala la aliaje din aluminiu, feritizarea fontelor, calirea sculelor in baie de sare;

2. Tratamente Termochimice in atmosfera controlata sau in bai de sare: caliri, carburari, carbonitrurari, nitrurari si nitrocarburari in amestec de gaze sau in bai de sare tip TENIFFER;

3. Tratamente Termice cu curenti de medie frecventa sau curenti de inalta frecventa (CMF,CIF);

4. Operatii aditionale pentru operatiile de baza de tratament termic;

5. Matritari dupa incalzire cu CIF;

6. Turnare de piese mici in coji obtinute prin procesul cu MUF;

7. Tratamente Termice pentru piese din aliaje de aluminiu si din alte aliaje neferoase;

8. Zincare cu pasivare galbena sau alba, cu grosimi de strat cuprinse intre 8 si 25 microni;

9. Brunare, Cromare dura sau decorativa, Fosfatare, Nichelare si Cadmiere;

10. Proiectare, executie, reparatii, modernizari de cuptoare de tratament termic;

11. Prelucrari mecanice prin aschiere;

12. Semifabricate Forjate si Forjate in Matrita;

13. Alte operatii, in functie de solicitari si dotare.

Detalii Contact

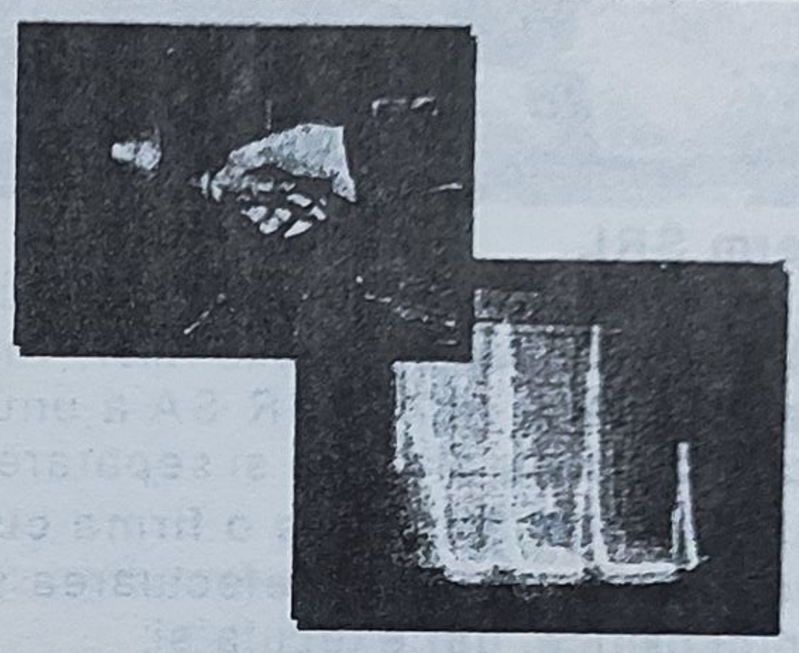
Adresa:	B-dul Basarabia nr. 256 sector 3 cod 030352 Bucuresti, Romania
Telefon:	+4 021.255.1915, +4 031.401.18.98
Fax:	+4 021.255.5098
E-mail:	office@duroterm.ro

Director General:	ing. Dan Craciun	+4 0744.505.826
Director Executiv:	Robert Craciun	+4 0745.144.412
Manager Marketing:	Florin Petrescu	+4 0745.176.543
Secretariat:	office@duroterm.ro	+40740.152.721
		+4 0788.157.730

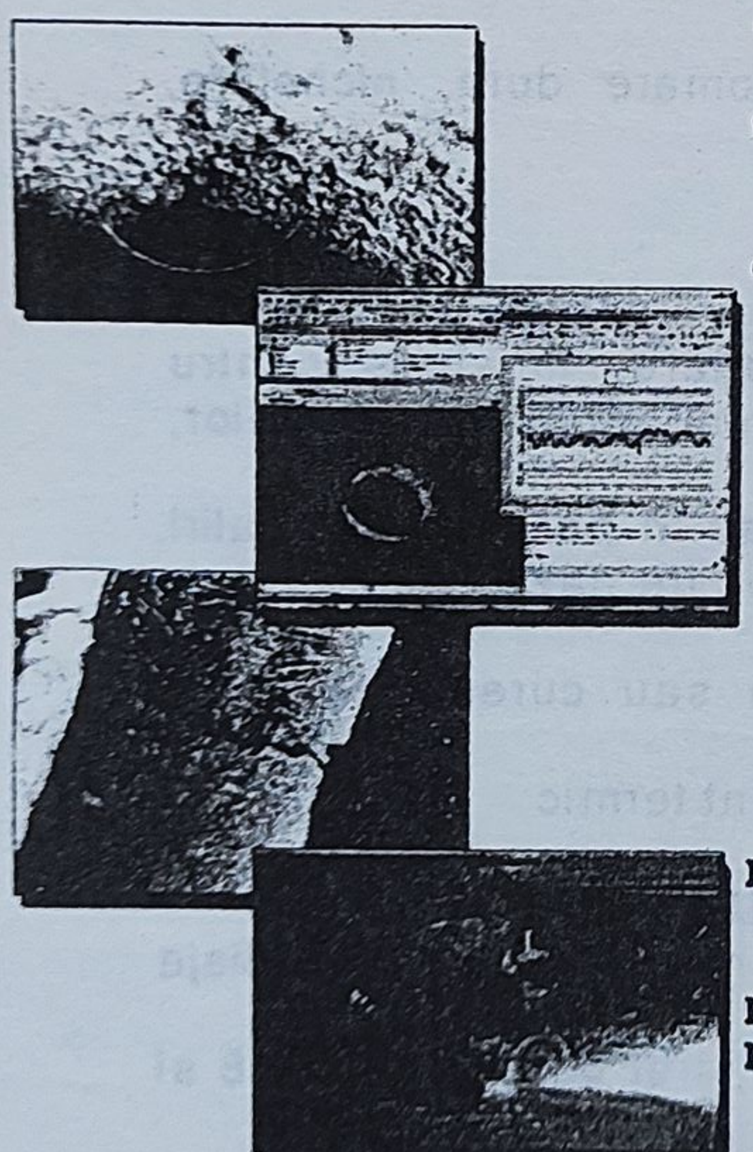
S.C. Nuclear NDT Research & Services S.R.L.

Soseaua Berceni nr.104, Cladirea Laborator Central
Sector 4, Bucuresti - Tel. # 021/ 301.25.75 Fax # 021/ 301.26.52
Of. Postal Nr. 8 CP-137, E-Mail: nuc_ndt@dial.kappa.ro

• EXAMINARI NEDISTRUCTIVE

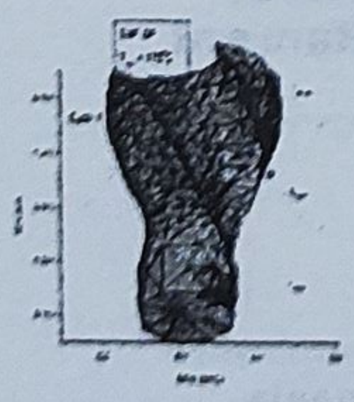


Examinarea ultrasonica a sudurilor;
Examinare cu ultrasunete pentru laminate, forjate si turnate;
Determinarea cu ultrasunete a grosimilor;
Examinarea prin curenti turbionari a tuburilor schimbatoarelor de caldura;
Examinare prin curenti turbionari cu sonde de suprafata;
Determinarea grosimii straturilor subtiri izolatoare prin masuratori de Curenti Turbionari;
Examinari cu lichide penetrante pentru suduri si componente diverse;
Examinari cu pulberi magnetice pentru suduri, piese mari magnetizate cu electrozi sau cu jug, respectiv piese mici pe instalatie fixa;
Examinari radiografice pentru suduri si table;
Teste de etanseitate.



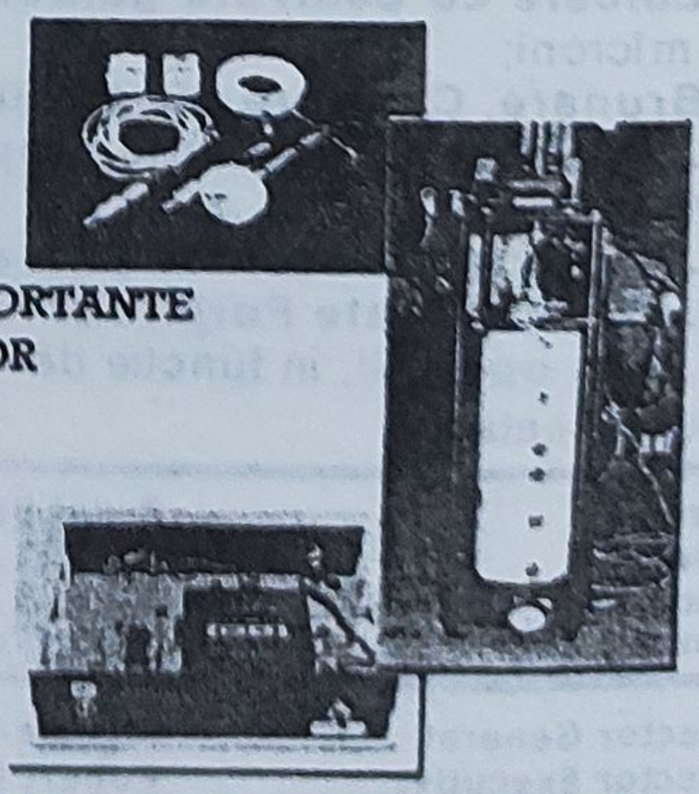
• INCERCARI DE MATERIALE

Incercare la: tractiune, inovoiere, duritate, impact (Charpy) la temperatura ambianta, respectiv la temperaturi scazute;
Incercare la tractiune cu inregistrarea precisa a elongatiei;
Incercarea la tractiune la temperatura ridicata cu inregistrarea precisa a elongatiei;
Incercarea la impact prin cadere libera - Pellini;
Amprenta Baumann;
Caracterizare macrostructurala si analiza metalografica;
Caracterizare microstructurala prin microscopie electronica;
Analiza spectrala a compozitiei otelurilor;
Analiza spectrala a compozitiei fontelor;
Analiza continutului de carbon-sulf;
Analiza continutului de azot-oxigen;
Analiza compozitiei chimice a feroaliajelor;
Microanaliza calitativa si cantitativa cu raze X;
Determinarea curbelor de racire continua si transformare izoterma;
Determinarea constantelor elastice pentru materiale metalice, ceramice si polimeri -placi, bare, tuburi, fire;
Caracterizarea omogenitatii structurale si / sau elastice a semifabricatelor.
Studii, analize si rapoarte tehnice privind caracterizarea compozitiei chimice si a proprietatilor mecanice, termice, electrice, magnetice si acustice ale materialelor pentru controlul conformitatii cu specificatiile de material, expertize tehnice, etc.



• ANALIZE PRIN CALCUL:

- EVALUAREA SIGURANTEI STRUCTURILOR PORTANTE
- ANALIZA DURATEI DE VIATA A STRUCTURILOR
- CALCULE TERMO-MECANICE PRIN METODA ELEMENTULUI FINIT



• ECHIPAMENTE SI PRODUSE COMPLEXE

• DEPANAREA, MENTENANTA, VERIFICAREA METROLOGICA SI CERTIFICAREA PERFORMANTELOR SISTEMELOR DE EXAMINARE NEDISTRUCTIVA

• ELABORAREA DE MANUALE SI PROCEDURI DE ASIGURAREA CALITATII PENTRU LABORATOARE DE EXAMINARI NEDISTRUCTIVE SI INCERCARI DE MATERIALE

Alte titluri de interes în colecţia **MTM** (Manuale. Tratate. Monografii):

Mihai Postolache: *Analiză matematică (Teorie şi aplicaţii)*, 2000, x+243 p., ISBN 973-99984-1-0 (Ediţia a doua revizuită).

A. Semenescu, M. Târcolea, F. Grama: *Programăm în Pascal sau C? Alegeţi!*, 2000, viii+316 p., ISBN 973-99984-0-2 (Ediţia a doua revizuită).

T. Pană, Ş.-D. Pastramă: *Integritatea structurilor metalice*, 2000, x+301 p., ISBN 973-99984-3-7.

Gr. Tsagas (editor): *Applied Mathematics (Selected papers)*, 2002, viii+152 p., ISBN 973-99985-6-9.

N. Manafi: *Bazele mecanicii aplicate. Statica şi Cinematica*, 2002, viii+238 p., ISBN 973-99985-4-2.

M. Postolache (coordonator): *Calcul diferenţial. Probleme alese, exemple ilustrative*, 2002, viii+243 p., ISBN 973-8470-03-X.

Livia Bercu ş. a.: *Matematică pentru clasele IX-XII. Probleme tip grilă cu soluţii*, 2003, viii+248 p., ISBN 973-8470-11-0.

S. Corbu, Gh. Mocică: *Ecuaţii diferenţiale. Teorie şi aplicaţii*, 2003, viii+136 p., ISBN 973-8470-12-9.

C. Târcolea, C. Câşlaru, E. Roşca: *Statistică matematică, Teoria informaţiei şi coduri*, 2003, viii+178 p., ISBN 973-8470-13-7.

Gh. Atanasiu, E. Stoica: *Algebră liniară. Geometrie analitică*, 2003, viii+210 p., ISBN 973-8470-14-5.

M. Postolache, E. Stoica: *Metode numerice. Culegere de probleme*, 2003, viii+238 p., ISBN 973-8470-15-3.

C. Radu, Lucia Drăguşin, C. Drăguşin: *Algebră liniară, Analiză matematică, Geometrie analitică şi diferenţială (Culegere de probleme)*, 2003, viii+432 p., ISBN 973-8470-16-1.

Lucia Drăguşin, C. Drăguşin, C. Radu: *Calcul integral, ecuaţii diferenţiale, elemente de teoria câmpurilor (Culegere de probleme)*, 2003, viii+320 p., ISBN 973-8470-10-2.

Gh. Atanasiu, Gh. Munteanu, M. Postolache: *Algebră liniară; geometrie analitică, diferenţială; ecuaţii diferenţiale*, 2003, viii+220 p., ISBN 973-8470-17-X (Ediţia a treia).

I. Bacalu, Gh. Budianu, R. Constantin: *Matematici avansate*, 2003, vi+358 p., ISBN 973-8470-18-8.

Alte titluri de interes în colecţia **MTM** (Manuale. Tratate. Monografii):

M. Bodnariu: *Algebră liniară şi geometrie analitică*, 2003, xiii+216 p., ISBN 973-8470-19-6.

Z. Hascsi, M. Stoian, A. Soeanu: *Arhitectura procesoarelor*, 2003, x+180 p., ISBN 973-8470-22-6.

C. Radu: *Geometrie diferenţială. Ecuaţii diferenţiale*, 2004, viii+192 p., ISBN 973-8470-26-9.

C. Radu: *Algebră liniară. Geometrie analitică*, 2004, viii+282 p., ISBN 973-8470-25-0.

M. Postolache, Silvia Bontaş, D. Cioroboiu: *Calcul integral (Introducere prin aplicaţii)*, 2004, viii+192 p., ISBN 973-99984-4-5 (continuare de tiraj 2001).

C. Câşlaru, V. Prepeliţă, C. Drăguşin: *Matematici speciale (teorie şi aplicaţii)*, 2004, viii+276 p., Ediţia a doua.

T. Stihi: *Algebra liniară şi programarea liniară: teorie, exemple şi probleme rezolvate*, 2004, v+110p., ISBN 973-8470-34-X.

Gh. Budianu: *Probabilităţi şi statistică*, 2005, viii+180p., ISBN 973-8470-40-4.

Din colecţia **FPTMS** (Fair Partners Texts in the Mathematical Sciences):

M. Postolache: *Lecture Notes in Probability & Statistics*, 2004, viii+219 p., ISBN 973-8470-07-2 (continuare de tiraj 2003).

Din colecţia **SIM** (Ştiinţa şi Ingineria Materialelor):

C. Dumitrescu, R. Şaban: *Physical Metallurgy Heat Treatments*, 2005, x+416 p., ISBN 973-8470-41-2.

N. Popescu, M. Cojocaru: *Cementarea oţelurilor prin instilarea lichidelor organice*, 2005, viii+238p., ISBN 973-8470-57-9.

(alte volume sunt în pregătire)

Ştiinţa şi Ingineria Materialelor (vol. 8) Isbn 973-8470-57-9

Cementarea oţelurilor prin instilarea lichidelor organice

Prof. dr. ing. N. Popescu, Prof. dr. ing. M. Cojocaru
Universitatea "Politehnica" din Bucureşti
Facultatea de Ştiinţa şi Ingineria Materialelor
Splaiul Independenţei 313
060042 Bucureşti

Cementarea oţelurilor prin instilarea şi pirogenarea de hidrocarburi lichide în spaţiul de lucru al cuptorului este considerată ca una dintre variantele cementării cu carburare "in situ", care poate înlocui cementarea cu carburare cu gaz de generator separat.

Ideea studierii acestui procedeu aparţine regretatului profesor Emil Florian, la al cărui imbold s-au demarat primele cercetări în acest domeniu, la catedra de Ştiinţa materialelor, metalurgie fizică şi tratamente termice din cadrul facultăţii de Ştiinţa şi ingineria materialelor a Universităţii "Politehnica" din Bucureşti. De aceea, prezenta lucrare se constituie într-un omagiu adus memoriei profesorului Emil Florian, minte strălucită şi scormonitoare, al cărui traseu pe firmamentul cercetării metalurgice româneşti a fost brutal scurtat de o boală neîndurătoare.

Pe de altă parte, prezenta lucrare s-a putut constitui într-un tot unitar teoretic şi practic şi prin contribuţia d-lui inginer Mircea Marinescu, fost silitor student al nostru şi, actualmente, competent şi experimentat absolvent al şcolii de tratamente termice şi termochimice din Universitatea "Politehnica" din Bucureşti, sub a cărui conducere s-au efectuat cu acurateţe şi responsabilitate şarjele expe [illegible] şi analizate det [illegible]rii.

Cementarea otelurilo...
8,99 lei
190314019025
Tehnica
-50%